



Titre: Évaluation de différentes stratégies de démantèlement de la
Title: carcasse d'un avion

Auteur: Damien Sainte-Beuve
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Sainte-Beuve, D. (2012). Évaluation de différentes stratégies de démantèlement
Citation: de la carcasse d'un avion [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/982/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/982/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Christian Mascle, & Pierre Baptiste
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉVALUATION DE DIFFÉRENTES STRATÉGIES DE DÉMANTÈLEMENT DE
LA CARCASSE D'UN AVION

DAMIEN SAINTE-BEUVE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)

DECEMBRE 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉVALUATION DE DIFFÉRENTES STRATÉGIES DE DÉMANTÈLEMENT DE
LA CARCASSE D'UN AVION

Présenté par : SAINTE-BEUVE Damien

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme BERNARD Sophie, Ph.D., présidente

M. MASCLE Christian, Doctorat ès Sciences, membre et directeur de recherche

M. BAPTISTE Pierre, Doctorat, membre et codirecteur de recherche

M. CHARTRAND Patrice, Ph.D., membre

DÉDICACE

À Jocelyne et Alain

REMERCIEMENTS

Je tiens à grandement remercier mon directeur de recherche Christian Mascle, pour ses conseils, sa confiance et son ouverture d'esprit, qui ont permis de transformer cette maîtrise recherche en une incroyable et enrichissante expérience. Son implication dans le projet m'a permis de réaliser des visites en entreprises qui ont pleinement profité à l'avancement de ma recherche.

Je désire faire part de ma profonde gratitude envers Yves Chamberland (ENA-CTA) et Paul-Anthony Ashby (CTA) pour leurs conseils techniques, pour avoir partagé leurs connaissances et leurs expériences dans le cadre du projet ENV-412.

Je suis aussi reconnaissant envers Ken Auen (Magellan), Julien Dezombre (Bombardier Aerospace) et Karen Zwierschke (Bombardier Aerospace) pour avoir partagé leurs points de vue interne à l'industrie, et pour avoir permis et organiser la visite du site de démantèlement d'un CRJ200, ce qui nous a permis de documenter le démantèlement d'un avion.

RÉSUMÉ

À l'époque où la gestion durable de notre environnement et de notre société est une considération grandissante, la question de la fin de vie des avions se pose. Avec le durcissement des réglementations et les politiques de réduction de coûts d'exploitation, les avions sont de plus en plus souvent retirés du service avant leur fin de vie opérationnelle. Cependant, les réglementations n'affectent pas seulement la durée de vie opérationnelle des avions. Dans le futur, il y a de grandes chances pour que la fin de vie des avions soit tout aussi réglementée que la fin de vie des voitures. De nos jours certains déserts servent de tombeau pour les carcasses d'avions, mais qu'en sera-t-il dans quelques années? Le recyclage des carcasses d'avions n'est pas une opération à très haute valeur ajoutée, comme la revente des pièces d'occasions, cependant un tri intelligent et en regard du marché peut permettre d'augmenter la plus value. A l'échelle du cycle de vie de l'avion, recycler ses matériaux permet de réduire l'impact global de celui-ci, et permet aussi de réduire la pollution et l'occupation des sols, même si les principaux impacts générés par les avions sont créés pendant la phase d'utilisation de celui-ci. De même, si la recyclabilité des aéronefs est étudiée à la source, c'est-à-dire lors de sa conception, cela permettra de réduire l'utilisation de matériaux non-recyclables et dangereux. La plus grande difficulté du recyclage des carcasses d'avions est due à l'utilisation de matériaux qui sont mélangés et attachés les uns aux autres. Grâce à une étude thermodynamique nous avons montré quelles concentrations d'éléments alliés dans un bain de fusion pouvaient être réduites. En faisant appel à l'énergie libre de Gibbs, nous avons évalué une partie des réactions se déroulant dans un bain de fusion d'aluminium lors de l'injection de dioxygène, de bore, et de chlore. Nous nous sommes focalisés sur les réactions formant des composés bi-éléments, comme l'oxyde de lithium ou le chlorure de magnésium. Nous avons pu montrer que les 6 éléments réagissant lors de ces réactions sont le lithium, le magnésium, le nickel, le titane, le vanadium et le zirconium. Il est nécessaire de rappeler que les taux d'impureté pour les alliages utilisés dans l'aéronautique sont faibles, notamment ceux du fer et du silicium. Le problème majeur du recyclage des alliages d'aluminium vient du fait que certains attachements sont en aciers, et ne sont pas séparés des aluminiums. Lors de la fonte, le fer se lie très facilement avec l'aluminium et le retirer est coûteux et compliqué. La séparation de ces pièces perturbatrices peut être réalisée avant le broyage des pièces ou après. Les filières de tri actuelles permettent déjà, à une certaine échelle, d'effectuer un tel type de tri. Grâce à l'ajout, de certain type de tri comme le LIBS ou, encore,

grâce à l'utilisation du *dry ice blasting*, ces technologies peuvent permettre d'augmenter la pureté des alliages obtenus. D'un autre côté, le nombre de modèle d'aéronefs étant relativement limité, il est possible de développer des méthodes propres à chaque aéronef pour son recyclage et ceci en fonction des technologies disponibles lors de la fin de vie de l'aéronef. Dans cette perspective nous avons étudié l'aile d'un Canadair Regional Jet 200. Après avoir caractérisé plus de 80% de la masse de l'aile, nous avons cherché à déterminer des zones permettant de maximiser la recyclabilité des alliages. Nous avons développé une méthode permettant de créer des zones homogènes avec les données collectées. Nous avons montré que le retrait de certaines pièces, parfois massives comme les supports des trains d'atterrissages, peut permettre de réduire le taux d'impureté final. De surcroît, plus elles sont massives plus leur retrait est intéressant, car tout en améliorant la qualité du mélange de l'ensemble, la pièce retirée est elle-même valorisable. Malheureusement, pour que le travail final apporte un gain réel il est nécessaire que les données soit de bonne qualité, et qu'elles soient nombreuses. Cette règle est d'autant plus vraie si l'on applique un algorithme de création de zones homogènes. Cet algorithme permet en fonction des demandes du marché de découper l'avion en zones satisfaisant cette demande. Grâce à des données en trois dimensions, cet algorithme est capable de prendre en compte la concentration moyenne réelle des éléments présents. Du fait de la complexité des assemblages, ni le traitement post-broyage, ni le traitement pré-broyage ne sont parfaits. C'est pour cela qu'il est intéressant et productif de combiner ceux-ci. Le tri pré-broyage peut permettre d'économiser et de faciliter le traitement post-broyage.

ABSTRACT

At the time when sustainable development of our environment and our society become more and more considered, the issue of the end of life of aircraft arises. With the tightening of regulations and policies to reduce operating costs, aircraft are increasingly removed from service before the end of their operational life. However, the regulations do not only affect the operational life of the aircraft. In the future, there are great chances that the aircraft end of life will be also regulated as the car end of life. Nowadays some deserts serve as a tomb for airplanes skeletons, but what will happen in a few years? Recycling the skeleton is not an operation with very high added value, such as reselling used parts, however intelligent sorting and facing the market can increase the gain. At the level of the aircraft life cycle, recycling its materials reduces its overall impact, and also helps to reduce pollution and land use, even if the main impacts generated by planes are created during the use phase. Similarly, if the recyclability of the aircraft is studied at the source, that is to say in its design, this will help to reduce the use of non-recyclable materials and dangerous compound. The greatest difficulty for recycling aircraft skeletons is that different materials are mixed and attached to each other. Through a thermodynamic study we showed what concentrations of alloying elements in a molten bath could be reduced. By using the Gibbs free energy, we evaluated some of the reactions taking place in a molten bath of aluminum during the injection of oxygen, boron, and chlorine. We focused on the reactions forming dual elements compounds, such as lithium oxide or magnesium chloride. We have shown that the six elements able to react when these reactions occurs are the lithium, the magnesium, the nickel, the titanium, the vanadium and the zirconium. It is necessary to remember that the impurities for alloys used in the aerospace industry are lower and especially those of iron and silicon. The major problem of recycling of aluminum alloys is that some attachments are made from steels, and are not separated from aluminum. Iron binds too easily with aluminum and removing it is expensive and complicated. The separation of these disturbing parts can be performed before or after shredding parts. Present sorting pathways already permit at a certain scale, to make this type of sorting. Adding some type of sorting, such as the LIBS or the use of dry ice blasting can help to increase the purity of the alloys obtained. On the other hand, the number of different aircraft being relatively small, it is possible to develop specific methods to recycle specific aircraft and this according to the technologies available at the end of life of the aircraft. In this context we have studied the wing of a Canadair Regional Jet 200. After

characterizing more than 80% by weight of the wing, we looked at determining areas to maximize the alloys recycled in a close loop. We developed a method to create homogenous areas with the data we collected. We have shown that the removal of certain parts, sometimes massive such as landing gear support can reduce the final impurity. In addition, the more massive they are, the more their withdrawal is interesting because while improving the quality of the whole mix, the parts removed are recoverable their self. Unfortunately, for the final work to provide a real gain it is necessary that the data is of high quality, and numerous. This rule is even truer if we apply an algorithm to create homogeneous areas. This algorithm takes into account the market demands, to create areas satisfying this demand. With three-dimensional data, the algorithm is able to take into account the actual average concentration of elements present, and all the parts left during the dismantling of the plane. Due to the complexity of assemblies, neither the post-milling nor the pre-shredding treatment is perfect. This is why it is interesting and productive to combine them. Sorting pre-shredding can save and facilitate the post-shredding.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES ANNEXES.....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 LES TECHNOLOGIES ET LES ENJEUX	4
1.1 Les enjeux	4
1.1.1 Les enjeux environnementaux.....	4
1.1.2 Les enjeux économiques	7
1.2 Impact du démantèlement des avions.....	8
1.2.1 L’impact social.....	8
1.2.2 Aspects de la santé	9
1.3 La récupération de l’aluminium	12
1.3.1 Pourquoi trier les alliages d’aluminium	12
1.3.2 Les différents matériaux.....	14
1.3.2.1 Les grandes classes de matériaux.....	14
1.3.2.2 Les alliages d’aluminium	15
1.3.3 Les différentes méthodes de tri	20
CHAPITRE 2 LE TRI POST-BROYAGE.....	25
2.1 Classification des alliages pour le recyclage.....	25
2.1.1 Classification métallurgiques des matériaux.....	26
2.1.1.1 Modèle de calcul	26

2.1.1.2	Application à la réaction de l'alumine sur le cuivre.....	30
2.1.1.3	Résultat de l'étude métallurgique.....	33
2.1.2	Classification des alliages selon leurs valeurs intrinsèques	37
2.1.2.1	Modèle et application	37
2.1.2.2	Mise en parallèle avec l'étude chimique	40
2.1.3	Une chaîne potentielle de tri post-broyage.....	40
CHAPITRE 3 LE TRI PRÉ-BROYAGE.....		44
3.1	Les données de la cartographie d'un CRJ200	44
3.2	La création de plans de découpe	47
3.2.1	Avec l'intervention de l'être humain	47
3.2.2	Grâce à un modèle mathématique	50
3.2.2.1	Notations et définitions	50
3.2.2.2	Algorithme	53
3.2.3	Différences et avantages.....	57
3.2.4	Combiner les méthodes de tri.....	58
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		59
BIBLIOGRAPHIE		62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 - Comparaison des impacts environnementaux de la production d'une tonne d'aluminium [4].....	5
Tableau 1.2 - Comparaison des émissions à l'environnement de la production d'une tonne d'aluminium.	6
Tableau 1.3 - Résultat d'une enquête sur l'impact de l'aluminium sur la santé (Kilburn <i>et al.</i> 1998. USA, Alabama.).....	10
Tableau 1.4 - Aluminium de corroyage.	16
Tableau 1.5 - Aluminium de fonderie.	17
Tableau 2.1 - Notations du modèle de classification métallurgique	27
Tableau 2.2 - Exemple de coefficient stœchiométrique.....	28
Tableau 2.3 - Données de la réaction de l'alumine et du cuivre. <i>Données extraites du logiciel FactSage (http://www.crct.polymtl.ca/)</i>	31
Tableau 2.4 - Composition chimique d'un Al 7475 [38].....	31
Tableau 2.5 - Composition chimique d'un alliage 7150 [38].	33
Tableau 2.6 - Composition chimique d'un alliage moyen.	33
Tableau 2.7 - Éléments alliés réactifs.....	35
Tableau 2.8 - Concentrations à l'équilibre pour LiAlO_2	35
Tableau 2.9 - Fraction molaire à l'équilibre.	36
Tableau 2.10 - Liste des alliages pouvant être présents sur un CRJ200.	38
Tableau 2.11 - Évaluation des différents surveillances en fonction de la valeur finale de l'alliage.	39
Tableau 3.1 - Liste des alliages d'aluminium répertoriés.	45
Tableau 3.2 - Composition moyenne après retrait des zones non-homogènes.	49
Tableau 3.3 - Notations du modèle mathématique.....	52

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 - Comparaison de la consommation d'énergie de production de l'aluminium. [4]	5
Figure 1.2 - Production mondiale d'aluminium (donnée extraite d'USGS).	7
Figure 1.3 - Photo du 309th Aerospace Maintenance and Regeneration Group – Arizona.	8
Figure 1.4 - Exemple de tri magnétique. (extrait du site : steinert.de).....	20
Figure 1.5 - Centre de tri d'aluminium par type (fonderie ou laminé) [23].	22
Figure 1.6 - Coefficients d'atténuation massique (Rayon X).....	23
Figure 2.1 - Diagramme de principe d'un tri optimal.	43
Figure 3.1 - Distribution massique des différents matériaux utilisés dans l'aile.	46
Figure 3.2 - Carte représentant la concentration massique en aluminium sur l'aile d'un CRJ.	48
Figure 3.3 - Zone de non-homogénéité.	48
Figure 3.4 - Définition des axes.	51
Figure 3.5 - Création des zones selon l'axe x.	53
Figure 3.6 - Création des zones selon l'axe y.	54
Figure 3.7 - Découpage selon l'axe z.....	55
Figure 3.8 – Unification des zones.....	56

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALURGIQUE	66
ANNEXE 2 - RÉSULTAT DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE	76
ANNEXE 3 - PRIX DES ÉLÉMENTS PUR.....	82
ANNEXE 4 – CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS ALLIÉ....	83
ANNEXE 5 – CARTE DES ZONES DE NON-HOMOGENÉITÉ.....	89

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AELS	Aircraft End-Of-Life Solutions
AESA	Agence Européenne de la sécurité Aérienne
AFRA	Aircraft Fleet Recycling Association
AIPC	Aircraft Illustrated Parts Catalog
CRIAQ	Consortium de Recherche et d’Innovation en Aérospatiale au Québec
CRJ	Canadair Regional Jet
EAA	European Aluminium Association
FAA	Federal Aviation Administration
HVSC	Huron Valley Steel Corporation
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PAMELA	Process for Advanced Management of End-of-life Aircraft/ Procédé Innovant de Management des Avions en fin de vie
SDA	Site de Démantèlement Aéronautique
SRM	Structural Repair Manual
TC	Transport Canada

INTRODUCTION

À l'heure actuelle, le démantèlement aéronautique est une pratique en expansion car elle permet une gestion durable de nos parcs d'avions. Actuellement, un avion est retiré du service avant sa fin de vie opérationnelle dans le but de réduire les coûts d'exploitation, notamment en le remplaçant par un avion plus économe. Le recyclage des avions en fin de vie représente une manne financière non négligeable. En effet, il est possible de dégager des dizaines de milliers de dollars US, en ne considérant que le recyclage des matériaux, sans tenir compte de la revente des pièces réutilisables sur d'autres avions. De plus, les considérations vertes prennent de plus en plus d'importance à tous les niveaux du cycle de vie des produits. Dans ce cadre, la réduction de l'impact environnemental d'un parc aérien désuet à travers le recyclage prend une importance supplémentaire pour les compagnies productrices et exploitantes. Un meilleur recyclage permet de diminuer considérablement l'impact des sites de stockage des avions retirés du service qui occupent un large territoire tout en le polluant. Autre point tout aussi primordial, une telle approche peut garantir à terme une amélioration du cadre social. En effet, le développement de cette filière peut donner le jour à de nombreux emplois spécialisés durables, facteur d'évolution sociale et de valorisation de région. Finalement, si ce processus est considéré à la source lors de la conception par les constructeurs, une amélioration de la recyclabilité peut mener au choix de ne plus utiliser certains composés dangereux difficilement recyclables et donc améliorer la sécurité des employés.

Dans ce cadre, le tri des matériaux constitutifs d'un avion constitue une étape critique de toute opération visant à valoriser une carcasse. Toutefois, cette étape se heurte à de nombreux écueils. Effectivement, les différentes pièces de la carcasse sont toutes assemblées entre elles et il est bien évident qu'elles sont constituées de matériaux hétérogènes. Cela pose un gros problème. Prenons l'exemple de l'aluminium : il est potentiellement présent sous la forme de seize alliages différents afin de satisfaire les différentes contraintes de conception. Chacun de ces alliages a des caractéristiques propres dues au dosage précis des éléments d'alliages incorporés lors de la fusion primaire (le début de la première « vie » de l'aluminium). Le recyclage de cet aluminium va conduire à ce que l'on appelle la fusion secondaire où les matériaux récupérés seront reconditionnés sous des formes exploitables. Si lors de la séparation des matériaux constituant la carcasse, des alliages ont été mélangés entre eux ou mélangés avec des métaux différents et

autres impuretés, l'aluminium obtenu sera inexploitable pour toute pièce à caractère critique dans l'aéronautique. Ce phénomène est gênant car il représente une énorme perte de valeur, ces alliages étant hautement spécialisés et soumis à des spécifications très strictes. L'objet de cette maîtrise est donc d'explorer de nouvelles voies afin de commencer à répondre à ce problème et de maximiser la récupération de l'aluminium en boucle fermée, par une réutilisation dans le domaine aéronautique.

C'est dans l'optique de trouver une solution viable et rentable que le projet de recherche : « *Process for advanced management and technologies of Aircraft end of Life* » a été développé. Dans le cadre de ce mémoire on fait notamment mention de la présence dans ce projet de Bombardier, de Bell Helicopter, du Centre Technologique en Aérospatiale (CTA), ainsi que des chercheurs de l'École Polytechnique de Montréal, de l'École de Technologie Supérieure et de l'université McGill.

Il convient d'explorer différentes approches du problème au niveau international. À titre d'exemple, nous pouvons citer le site pilote européen Tarmac qui découle du projet PAMELA ou encore les guides de bonne conduite de l'AFRA (Aircraft Fleet Recycling Association) ainsi que la société Bartin Aero Recycling. De manière simplifiée, dans le cadre du projet PAMELA [1] tout le tri en élément homogène est réalisé lors du traitement de la carcasse, tandis que Bartin Aero Recycling produit des déchets qui peuvent être poussés tel quel dans les filières de recyclages préexistantes. On considère jusqu'à un certain point que ces deux modèles correspondent aux deux limites extrêmes du tri :

- un tri total pré-broyage.
- un tri partiel post-broyage.

Afin de replacer cette étude dans l'environnement scientifique actuel la première partie du document décrit la revue des différentes technologies, ainsi que les enjeux du recyclage de l'aluminium; la seconde se consacre aux méthodes de gestion et de traitement des carcasses d'avion dans le cas d'un tri des déchets post-broyage en limitant la potentielle dégradation de la qualité des alliages présents. Pour cela on étudie en premier lieu la possibilité de traitement des alliages lors de leur refonte, on évalue ensuite l'importance des matériaux contenus dans les alliages, puis on propose une amélioration des filières de traitement et de tri déjà existantes grâce à l'utilisation des méthodes telles que le LIBS et d'autres méthodes de tri plus répandues. Par le

biais de cette étude on démontre théoriquement les capacités du recyclage des aluminiums, l'intérêt qu'il est nécessaire d'y porter selon les alliages, et comment y parvenir.

La troisième partie présente un algorithme permettant de créer des zones homogènes d'un point de vue des matériaux. Les données permettant à l'algorithme de pouvoir créer ces zones sont notamment :

- la répartition spatiale et massique des matériaux présents dans un avion en fin de vie après avoir retiré toutes les pièces ayant un potentiel pour une seconde vie,
- une table permettant de déterminer les règles d'homogénéité des matériaux

De même, on montre que la méthode optimale est un mélange des deux types de traitement de la carcasse précédemment développés. Par le biais de cette partie, on démontre la faisabilité et l'intérêt de trier les matériaux avant leur broyage. On montre aussi quels sont les techniques, modèles pour y parvenir. En mettant en perspective cette partie avec la précédente, on est ainsi capable d'optimiser le recyclage des matériaux contenus dans l'avion en fonction de leurs placements spatiale, de leurs quantités, de leurs intérêts intrinsèque, ainsi que de la demande de l'industrie utilisant l'aluminium de seconde fusion. De la sorte, il est possible de considérer le recyclage de l'aluminium provenant de l'aéronautique comme une intersection entre la filière des aluminiums et l'industrie aéronautique.

CHAPITRE 1 LES TECHNOLOGIES ET LES ENJEUX

Baptisé en 1807 par Humphry Davy, l'aluminium a une histoire relativement courte comparé à l'acier et à d'autres matériaux. La production de masse ne commencera qu'en 1888, soit il y a tous justes 125 ans, ce qui est relativement jeune. Il est donc nécessaire d'approfondir nos connaissances sur le traitement de ce matériau en fin de vie. L'utilisation d'un aluminium recyclé permet de réduire de manière considérable les impacts environnementaux.

1.1 Les enjeux

Le recyclage permet une gestion durable de nos déchets. Dans le passé, le coût relié au recyclage était tellement important par rapport au coût de l'enfouissement, que personne n'avait souhaité le développer. À l'inverse de nos jours, les coûts d'enfouissement sont grandissants, ainsi que le coût des matières premières à l'achat. C'est dans cette perspective que le recyclage est devenu une alternative rentable pour la gestion des déchets. De plus, maximiser le recyclage permet de réduire les différentes émissions à l'environnement. D'un autre côté le coût grandissant des matières premières, augmentation du coût à la tonne de 40 % de l'aluminium pur en dix ans (entre 2000 et 2010, USGS) comparé à une inflation de 31 % (aux États-Unis) [2] sur la même période, crée des tensions à travers le monde, entre les pays producteurs et les grands consommateurs. Afin de recentrer cette étude dans un contexte plus global, on montre dans un premier temps les enjeux économiques et environnementaux. Il est aussi notable que le recyclage de l'aluminium coûte notablement moins cher que la production d'aluminium primaire [3].

1.1.1 Les enjeux environnementaux

Dans un monde où les considérations environnementales sont grandissantes, recycler l'aluminium est un moyen de réduire efficacement les émissions à l'environnement. John A. S. Green [4] procède à une analyse de cycle de vie du berceau à une frontière (*Life cycle analysis cradle to gate* en anglais). Comme on peut le voir dans le graphique de la figure la production d'un lingot de seconde fusion (un lingot dont l'aluminium provient d'un processus de recyclage) ne consomme que l'équivalent de 6,3 % de l'énergie nécessaire à produire le même lingot de première fusion (un lingot dont l'aluminium provient de la bauxite).

Consommation d'énergie pour la production de 1000 kg d'aluminium en lingot

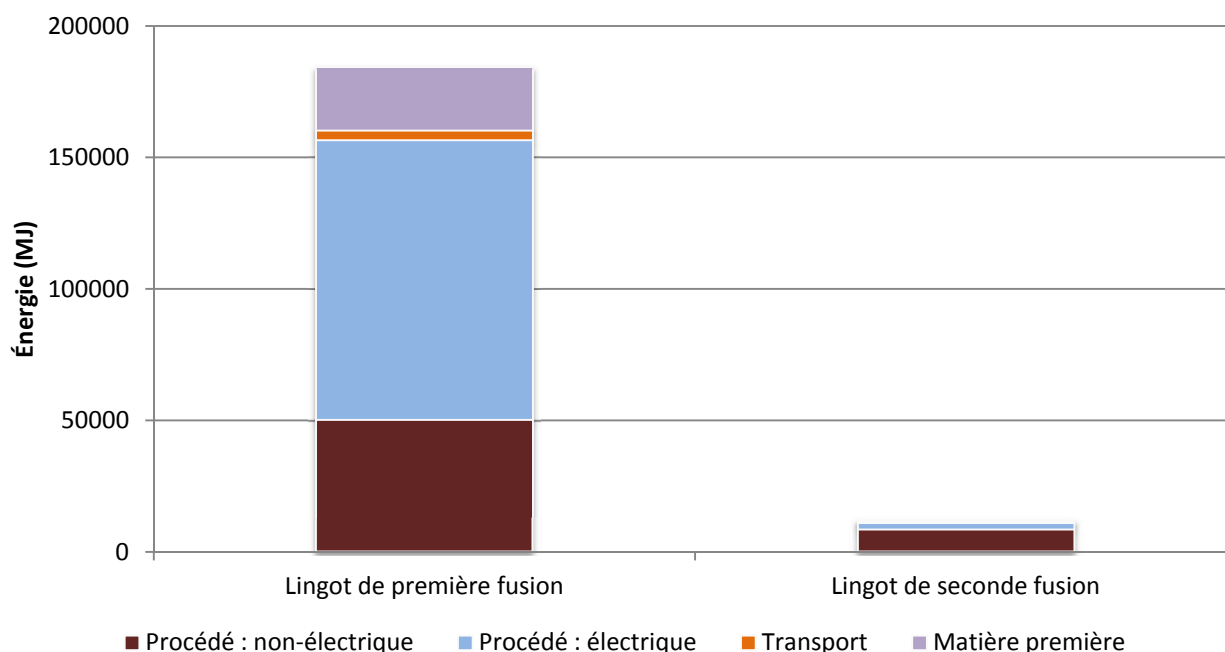


Figure 1.1 - Comparaison de la consommation d'énergie de production de l'aluminium. [4]

Dans cette même étude, Green évalue les émissions équivalentes en CO_2 , NO_x , SO_x . Les différences entre la production de première et de seconde fusion sont drastiques. Dans le tableau 1.1 les nombres correspondent aux émissions respectives pour la production d'une tonne d'aluminium en lingot.

Tableau 1.1 - Comparaison des impacts environnementaux de la production d'une tonne d'aluminium [4].

	Aluminium de première fusion	Aluminium de seconde fusion
Eau	16 577 l	963 l
Énergie (totale)	186 262 MJ	11 690 MJ
Émissions de CO_2	11 564 kg	617 kg
Émissions de NO_x	40 kg	3 kg
Émissions de SO_x	85 kg	5 kg
Déchets	4 590 kg	388 kg

Afin de donner une échelle à ces différents chiffres, il est intéressant de les relier à des données de la consommation usuelles des particuliers. Comme le montrent les résultats présentés dans le tableau 1.2, les émissions reliées à la production de l'aluminium ne sont pas négligeables. De plus, l'importante différence entre les émissions de la part de l'aluminium de première fusion et de l'aluminium de seconde fusion est d'autant plus frappante lorsque celles-ci sont comparées à des technologies que l'on utilise tous les jours. D'un point de vue strictement économique le recyclage de l'aluminium est très largement rentable. Si l'on fait l'hypothèse que celui-ci est recyclable à l'infini, alors produire une tonne d'aluminium de première fusion revient à produire plus de 15 tonnes d'aluminium recyclé.

Tableau 1.2 - Comparaison des émissions à l'environnement de la production d'une tonne d'aluminium.

	Élément de comparaison	Aluminium de première fusion	Aluminium de seconde fusion
Eau	Consommation moyenne d'un français (150 l/jour) [5]	110.5 jours	6.5 jours
Énergie (total)	Consommation moyenne Canadienne 15 467 kWh/hab (en 2009) [6]	3.35 ans	2.5 mois
Émissions de CO ₂	Émissions d'une Mazda 3 (159 g/km)[7]	72 700 km	3 880 km
Émissions de NO _x	Émissions d'une Mazda 3 (10 g/km)[7]	4 000 km	300 km
Déchets	Émissions moyennes d'un Canadien (777 kg/an) [8]	1 habitant pendant 71 mois	1 habitant pendant 6 mois

Ce court aperçu permet de comprendre l'intérêt des industries ainsi que des utilisateurs qui sont de plus en plus concernés par l'impact environnemental des produits qu'ils utilisent. Cependant pour rendre le recyclage de l'aluminium viable il est nécessaire que les moyens de tri soient respectueux de l'environnement et que la somme des coûts de collectes, de tri et de refonte soit plus faible ou équivalente aux coûts de production d'aluminium de première fonte. Le recyclage doit à terme être entièrement réalisé dans la zone géographique de l'utilisation de celui-ci, alors que la production est effectuée dans les pays producteurs, d'où un déplacement des impacts environnementaux liés aux émissions. Les réglementations plus contraignantes et l'augmentation des coûts d'enfouissement forcent les industriels à évoluer.

1.1.2 Les enjeux économiques

Avec le développement des pays émergents, la consommation de matière première explose et notamment celle de l'aluminium. Cependant la production d'aluminium des pays développés tel l'Amérique du Nord, n'évolue quasiment pas.

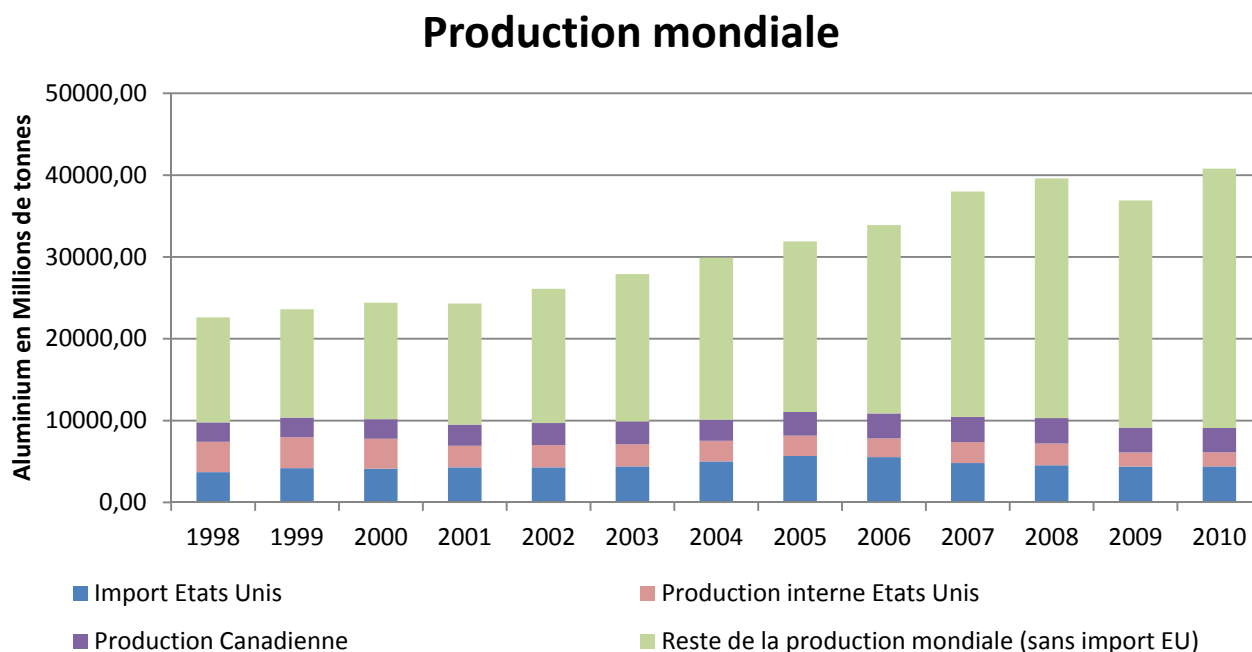


Figure 1.2 - Production mondiale d'aluminium (donnée extraite d'USGS).

À travers ce graphique, on peut voir que lors des 15 dernières années la production mondiale d'aluminium n'a cessé de croître. Entre 1988 et 2010 la production mondiale a augmenté de près

de 80 %, alors que la production interne des États-Unis a diminué de 54 %. La production canadienne a quant à elle augmenté de 25 %. Si l'on combine ces différents chiffres, on s'aperçoit que la part de la production Nord-Américaine a diminué de près de 57 % par rapport à la production mondiale. D'autre part, une voiture de 1976 ne comportait que 40 kg d'aluminium, alors qu'en 2012 elle en comporte 140 kg [9]. Ceci montre une dépendance croissante des pays importateurs envers les pays producteurs, ce qui force à terme ces pays à recycler en interne leur produit pour minimiser les importations, et diminuer le déficit commercial extérieur, c'est-à-dire diminuer leur dépendance économique aux pays étrangers [3].

Mis à part un impact économique et environnemental direct, le démantèlement des avions en fin de vie a d'autres aspects bénéfiques.

1.2 Impact du démantèlement des avions

1.2.1 L'impact social

De nos jours les avions en fin de vie sont entreposés dans des déserts (notamment américains, figure 1.3), mais aussi tout autour du monde. De nos jours près de 5 000 avions sont stockés, et ces avions ne voleront sûrement jamais [10]. Récemment l'armée américaine a mis aux enchères le démantèlement et le recyclage de l'équivalent de 27 millions de livres de métaux non ferreux, provenant d'avions militaires stockés sur la base Davis Monthan Air Force Base à



Figure 1.3 - Photo du 309th Aerospace Maintenance and Regeneration Group – Arizona.

Tucson, en Arizona [11]. Sur l'aéroport international de Tripoli, le stockage de ces avions (60 appareils) fut un frein, temporaire, au développement de l'aéroport qui devait construire 2 nouvelles aérogares pour faire face à la croissance du nombre de passagers.

1.2.2 Aspects de la santé

Afin de se rendre compte de ce que peut apporter l'amélioration des méthodes de recyclage des avions en fin de vie, il est intéressant de se pencher sur l'interaction qu'a l'aluminium avec les êtres humains et les pathologies associées. Une amélioration et une automatisation de certaines tâches permettraient de protéger les travailleurs.

Tout d'abord, il faut noter que la principale voie d'absorption de l'aluminium pour l'humain est la voie respiratoire. Dans les autres modes d'absorption, l'aluminium est presque intégralement rejeté. Les poumons vont retenir 35 % de la quantité totale inhalée [12]. En faisant l'hypothèse qu'un travailleur d'une entreprise de démantèlement respire au même rythme que lors d'une marche à pied soit 20 mouvements respiratoires par minute et qu'à chaque inspiration 0,6 l d'air soit ventilé, en se basant sur une période de 8 heures par jour, on voit qu'il respire approximativement 5,5 m³ par jour travaillé.

D'après les études menées auprès de divers professionnels et qui sont rassemblées dans une étude de l'Institut de Veille Sanitaire française (INVS)[13], les concentrations atmosphériques sur les lieux de travail sont de l'ordre de quelques mg/m³. À titre d'exemple, avec une concentration de 1 mg/m³, un travailleur conservera dans ses poumons 2 mg d'aluminium par jour.

Comme on le voit dans l'une des études qui est présentée dans le tableau 1.3, l'exposition par voie respiratoire à l'aluminium de façon continue pourrait perturber les fonctions neurologiques centrales de type psychomoteur. Ces perturbations des fonctions neurologiques apparaissent si la quantité cumulée par voie parentérale est supérieure à 3-4 grammes [13].

Tableau 1.3 - Résultat d'une enquête sur l'impact de l'aluminium sur la santé (Kilburn *et al.* 1998. USA, Alabama.).

Population	Exposition (niveau)	Moyen d'évaluation de l'état de santé	Résultats
<p>41 ouvriers du recyclage de l'Al (28 % des éligibles) ; âge moyen : 45,4 ans</p> <p>Témoins : — 32 (locaux) : amis, parents ; âge moyen : 31,6 ans</p> <p>- 66 (régionaux) : témoins historiques ; âge moyen : 41,2 ans</p>	<p>Durée et intensité de l'exposition à Al non précisées</p> <p>Co-exposition probable à : manganèse, fluor, chlore, cuivre, fer, oxydes de carbone...</p>	<p>- Questionnaire</p> <p>- Temps de réaction</p> <p>- Mesure de l'équilibre</p> <p>- Réflexes oculaires</p> <p>- Vision des couleurs</p> <p>- Tests d'intelligence non verbale</p> <p>- Test de motricité</p> <p>- Profils d'humeurs</p>	<p>Chez les sujets exposés :</p> <p>- Allongement des temps de réaction simple et complexe ;</p> <p>- Troubles de l'équilibre ;</p> <p>- Troubles de la vision des couleurs ;</p> <p>- Troubles de l'humeur.</p> <p>Prise en compte de l'âge et du niveau d'éducation.</p>

Toutefois, il faut porter un regard critique sur ces résultats, les groupes étudiés restent très restreints et les troubles relevés ne sont peut-être pas spécifiquement liés à l'aluminium. Il existe bien un lien effet/dose mais il n'est pas exactement identifié. De même, des études portent sur des liens supposés entre la maladie d'Alzheimer et l'aluminium mais les résultats ne sont actuellement pas concluants. Il faut également rajouter qu'il n'y a pratiquement pas eu d'étude sur les conséquences osseuses alors qu'il s'agit du principal site de fixation de l'aluminium dans le corps.

On le voit donc, les travailleurs concernés sont susceptibles dans les conditions actuelles de subir plusieurs atteintes à leur santé. Il est donc inutile de préciser l'intérêt que peuvent représenter de nouvelles méthodes de tri dans cette industrie qui, outre augmenter la productivité et la rentabilité, protégerait la santé des travailleurs.

En ce qui concerne l'uranium appauvri, il est utilisé comme contrepoids dans les ailes des vieux gros-porteurs, sa densité permettant de limiter le volume. Par exemple, selon la Nuclear Regulatory Commission américaine, 168 McDonnell-Douglas DC-10, 60 Lockheed L-1011 et 202 Boeing 747 comportent de tels contrepoids (source Union francilienne contre les nuisances aériennes – UFCNA). Le magazine *Science et Vie* estime que pas moins de 380 tonnes de cette substance sont encore en circulation dans l'aviation civile. La présence d'une telle substance peut inquiéter car ses effets peuvent être assez nuisibles. Selon l'OMS, une forte accumulation dans les poumons peut entraîner un risque accru de cancer. Toutefois, une inhalation importante régulière (de l'ordre du gramme) est nécessaire pour que des effets soient possibles. Toujours selon l'OMS, les risques proviennent essentiellement de l'inhalation car le corps fixe moins de 2 % de l'uranium appauvri ingéré. Les comportements à risques se situent surtout sur les zones de conflits où des munitions à l'uranium appauvri ont été utilisées car elles ont été dispersées à l'impact. Un travailleur qui séparera un contrepoids ne sera exposé que très peu de temps et seulement à une radio-toxicité très faible, qui n'est nuisible qu'en présence prolongée d'une grande quantité d'uranium appauvri. Il ne sera exposé ni à un problème d'ingestion ni d'inhalation. Toutefois, cela oblige à un démantèlement manuel car broyer un tel contrepoids pourrait provoquer des poussières et devenir problématique. Le démantèlement manuel permet de retirer la pièce en conservant son intégrité. La pénétration du corps humain par l'uranium appauvri est plus importante lors d'une inhalation que d'une ingestion. On peut en définitive considérer que l'exposition étant très ponctuelle¹, il n'y a pas de risque majeur pour les travailleurs.

¹ « Il est possible que les personnes se trouvant à proximité d'un avion qui vient de s'écraser puissent être exposées à des particules d'UA si les contrepoids ont été longuement soumis à une chaleur intense. Néanmoins, les fortes expositions dans ce genre de situation devraient rester rares, car il y a peu de risque que les masses importantes d'UA dans les contrepoids s'enflamment et leur oxydation est lente. Il est possible que le personnel d'urgence et de déblaiement soit lui aussi exposé, mais les mesures normales de protection prises dans ce cadre professionnel devraient empêcher toute exposition importante. » OMS. (Janvier 2003). *Uranium appauvri (Aide-mémoire N°257)*. Disponible: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs257/fr/>, consulté le 2012-08-06.

1.3 La récupération de l'aluminium

Comme nous avons eu l'occasion de le voir précédemment le recyclage de l'aluminium a des bénéfices non négligeables. Cependant la récupération de l'aluminium et particulièrement celui de ses alliages, soulève des problèmes technologiques. Actuellement, il n'existe que deux méthodes utilisées à grande échelle de récupération d'un matériau sur un produit. La première consiste à broyer le produit, puis à trier a posteriori manuellement, où grâce à des machines opérant sur les propriétés physiques du matériau ciblé. L'autre consiste à démonter pièce par pièce le produit afin de retrouver des éléments ne contenant qu'un seul matériau, que l'on connaît déjà ou que l'on détermine. Avant d'aborder proprement dit le tri des matériaux, nous allons voir la nécessité d'effectuer un tri total ou partiel entre les alliages d'aluminium.

1.3.1 Pourquoi trier les alliages d'aluminium

De nos jours, les aluminiums sont de plus en plus présents sous forme d'alliages [14], certains de ces alliages coûtent très cher du fait de leurs compositions chimiques et notamment du faible taux d'impureté. Par exemple, dans le monde de l'aéronautique, les taux d'impureté maximaux pour les alliages à hautes ductilités et ténacité varient entre 0.10-0.15 % pour le fer et 0.15 %-0.25 % pour le silicium, tandis que dans l'automobile les alliages de hautes qualités auront un taux d'impureté de 0.40 % pour le fer et le silicium [15]. Au regard des différents matériaux présents sur un avion, les mélanger tous reviendrait à polluer des alliages de haute qualité et donc à perdre de la valeur ajoutée. Il en est de même pour les coûts qui sont fonctions de la qualité de l'aluminium. Ainsi un meilleur tri permettra d'obtenir des matériaux plus purs en fin de processus de démantèlement et donc maximiser le gain lors de la revente.

Au premier abord, on peut penser que le constructeur a une bonne connaissance de tous les matériaux présents sur l'avion, ainsi que de leurs répartitions. Cependant dans le cadre du projet PAMELA d'Airbus, Tarmac Aerosave a déterminé que cartographier l'avion était une solution plus rapide et plus efficace que de récupérer l'information au près d'Airbus [16]. Dans le cadre d'un processus de fin de vie il est évident que le manque d'information entraîne des pertes de valeurs [10]. A l'inverse, penser au démantèlement de l'avion lors du design permettrait d'en maximiser le rendement ainsi que de limiter la présence ou l'étalement d'éléments limitant la recyclabilité tel le lithium, l'argent, le béryllium[17]. D'autre part, malgré les règles d'entretien

très strictes dans le monde de l'aéronautique, les matériaux constituant l'appareil peuvent évoluer au cours de la vie de l'appareil (en général une vingtaine d'années) [18]. Dans ce cas même si toutes les procédures de démantèlement furent pensées lors du design, celles-ci ne seront plus optimales lorsque l'avion sera démantelé si aucune mesure d'encadrement de la maintenance n'est mise en place. Pour pouvoir optimiser le traitement en fin de vie, les personnes traitant l'appareil ont la nécessité de connaître la liste des matériaux présents afin de pouvoir prendre des mesures adéquates de tri [14].

Il est ainsi préférable de promouvoir le traitement à la source [18], par exemple en maximisant le démantèlement de l'avion en zones de mêmes alliages. On peut notamment s'attendre à obtenir des matériaux homogènes ou semblables sur des zones comme les trains d'atterrissage, les nacelles, les pylônes, la queue, les volets, etc. [19]. Le tri optimal serait bel et bien de trier tout l'avion pièces à pièces et non par sous-assemblage à sous-assemblage, car ceux-ci comportent toujours plusieurs matériaux [20]. Il conviendrait ainsi de créer des classes des tris standards, plusieurs tris sont aujourd'hui promulguées ou même utilisées dans l'industrie. HVSC, un des plus grands centres de tri de déchets provenant de l'automobile au monde [21], trie majoritairement des déchets provenant de l'automobile, et pour des questions de rentabilité (A. Gesing, courriel, 5 août 2011) trie les déchets afin de produire un alliage bas en magnésium (du 380) et un de haut magnésium (3105). Ce tri leur permet d'obtenir deux alliages avec une valeur ajoutée correcte, et un troisième en faible quantité à faible valeur ajoutée. Dans d'autres articles on suggère de produire des alliages ressemblant au 2024 ou au 7075 [19], pour une utilisation dans des pièces non-critiques en aéronautiques, ou toute autre industrie. Certains promeuvent le tri entre les séries du fait de leur différence chimique : trier 2xxx d'un 7xxx par exemple. [22]

Cependant, l'industrie du recyclage automobile commence à développer le recyclage à l'état solide, mais le réel problème vient de la diversité des matériaux présents [22]. Cependant un problème est récurrent : la perturbation, lors du tri et lors de la fonte, due aux différents revêtements présents sur les pièces. Il existe plusieurs méthodes pour l'enlever, des méthodes thermiques ou chimiques principalement [22]. Cependant, retirer le revêtement consomme beaucoup d'énergie. Fondre les matériaux avec leur revêtement n'est pas forcément mieux, car cela provoque une perte de matière à l'état liquide [20] ainsi que l'introduction d'impureté dans la coulée.

1.3.2 Les différents matériaux

1.3.2.1 Les grandes classes de matériaux

Afin de pouvoir maximiser la rentabilité et l'efficacité du point de vue environnementale du tri des matériaux, il est nécessaire de s'attarder sur les différents matériaux présents sur un avion en fin de vie. Mis à part les différents types d'aluminium présents que l'on présentera dans la partie suivante, il y a un grand nombre de matériaux présents sur l'avion.

Par exemple, sur un CRJ200, une majorité de l'habillage interne, comme le plancher, est faite de composites. La peau des ailettes de bout d'aile, ainsi que beaucoup d'autres éléments présents à des fins aérodynamiques comme les carénages (nez de l'avion, les différents carénages sous l'avion, le cône de la queue...), est elle aussi faite de composites. On peut aussi retrouver différents éléments en acier et en acier inoxydable (les boulons, vis et certains éléments à fortes sollicitations structurelles comme les supports des trains d'atterrissage). Les rivets des ailes sont quant à eux réalisés à l'aide d'un alliage de titane (Ti 6Al-4V).

Comme on le montrera plus tard dans ce mémoire, les parties étant recyclées en fin de vie sont à très grande majorité en aluminium. Les matériaux recyclés seront classés en trois grands groupes :

- les aluminiums,
- les aciers,
- les autres matériaux (composites, alliages de titane, plastique, caoutchouc...).

Il y a aussi des matières dangereuses présentes sur un appareil, par exemple le mercure contenu dans les lampes fluorescentes ou le plomb des batteries... Cependant, une grande partie des sous-assemblages contenant ces matériaux dangereux seront retirés lors du démontage des pièces revendables Et on conservera cette hypothèse pour l'étude présente.

Dû à la grande quantité d'alliage d'aluminium et à leurs diversités, il est nécessaire de les subdiviser en classe. Et ceci pour faciliter la compréhension et la mise en place de la méthode de séparation et de la création des différentes classes de tri.

1.3.2.2 Les alliages d'aluminium

Dans le monde industriel, il existe actuellement plus de 300 alliages différents. Il existe en tout 16 différents alliages d'aluminium, potentiellement présents au sein d'un avion. Chacun d'eux possède des propriétés propres et des applications particulières. Ces alliages se différencient par leur pourcentage massique de certains éléments chimiques. Parmi ceux-ci, les plus courants sont le cuivre, le manganèse, le magnésium, le silicium, le zinc, l'étain, le nickel et le chrome. Il est néanmoins possible de séparer ces différentes familles en deux grandes catégories : les alliages de corroyage et les alliages de fonderies. Les alliages de corroyage seront mis en forme par forgeage, laminage ou filage tandis que les alliages de fonderie seront mis en forme par moulage.

1.3.2.2.1 Les alliages de corroyage.

Ce groupe rassemble huit séries identifiées par le premier chiffre d'un nombre à quatre chiffres. La série 1xxx sert de référence dans l'établissement des alliages d'aluminium de par leur pureté (cf tableau 1.4).

En outre, il existe quelques alliages avec de l'étain (meilleures propriétés aux frottements), du nickel (pièce de forge) ou encore avec du chrome en plus du manganèse (limitation du risque de formation de criques).

Ces alliages ont une faible voir très faible tolérance aux impuretés ce qui rend difficile l'obtention d'un recyclage en boucle fermée. Le but de cette étude est précisément d'identifier des pistes permettant d'effectuer un tri suffisamment précis pour éviter la pollution des alliages lors de la fusion secondaire.

Tableau 1.4 - Aluminium de corroyage.

<i>Série.</i>	<i>Élément (s) dominant.</i>	<i>Caractéristiques particulières et utilisations.</i>
1xxx	aucun	Fait référence à de l'aluminium pur à plus de 99 % sans présence d'éléments d'alliages.
2xxx	cuivre	La présence de cuivre permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques et d'obtenir une meilleure usinabilité, forgeabilité ainsi qu'une meilleure résistance au fluage. La soudabilité et la résistance à la corrosion sont réduites.
3xxx	manganèse	Le manganèse permet d'obtenir une bonne résistance à la corrosion et facilite la mise en forme par emboutissage.
4xxx	silicium	Le silicium améliore la soudabilité et permet également une certaine trempabilité.
5xxx	magnésium	Le magnésium permet d'obtenir une haute résistance à la corrosion. Cette série a également une bonne soudabilité et une bonne usinabilité. Il se prête également bien à l'anodisation
6xxx	Magnésium et silicium	Cet alliage est celui qui se prête le mieux au filage, avec ou sans anodisation
7xxx	zinc	Très bien protégé contre la corrosion et avec de très bonnes caractéristiques mécaniques, cet alliage est très utilisé en aéronautique

1.3.2.2.2 Les alliages de fonderie.

On retrouve également huit séries dans cette catégorie caractérisée par le premier chiffre de leur nomenclature. Toutefois, il est plus courant de les désigner par leur nomenclature chimique.

Tableau 1.5 - Aluminium de fonderie.

<i>Série.</i>	<i>Élément (s) dominant.</i>	<i>Caractéristiques particulières et utilisations.</i>
1xx. x	aucun	Fait référence à de l'aluminium pur à plus de 99 % sans présence d'éléments d'alliages.
2xx. x	cuivre	Bonne résistance mécanique et thermique, mais vulnérable à la corrosion. Très bonne usinabilité
3xx. x	silicium+cuivre	Bonne coulabilité, bonne résistance à la formation de criques et à la formation de porosité par retrait.
4xx. x	silicium (parfois cuivre, fer ou nickel)	Pas de caractéristiques générales remarquables.
5xx. x	magnésium	Pas de caractéristiques générales remarquables.
7xx. x	zinc+magnésium+chrome	Moulage sable par gravité
8xx. x	étain+cuivre	Bonne résistance mécanique et bonne coulabilité

Ces alliages de fonderie sont beaucoup moins sensibles aux impuretés. Cela permet de faciliter la mise en place d'un recyclage en boucle fermée ou d'obtenir de tels alliages à partir des alliages de corroyage bien que ce soit précisément ce que l'on cherche éviter à travers cette étude.

1.3.2.2.3 Impureté et contaminant

Lors d'une opération de recyclage en général et de l'aluminium en particulier, surtout lorsque l'on cherche à mettre en place une boucle fermée, l'un des principaux obstacles est la présence d'impuretés dans le matériau de base. Ces impuretés qui peuvent avoir des origines très variées modifient la composition chimique de l'alliage final, modifiant par là même les propriétés physiques et mécaniques de celui-ci. Il résulte de ce phénomène une importante dévaluation de l'alliage car plus les alliages ont des compositions précises plus leur coût est élevé. Parmi les différents polluants que l'on peut retrouver lors d'une opération de démantèlement d'un avion, on peut citer le verre, la céramique, différentes poussières de compositions variées, la terre, plusieurs types de peintures, les polymères, d'autres matières organiques, les aciers, le magnésium, le zinc, le plomb, le nickel, le chlore, les oxydes, le silicium, le manganèse et bien d'autres [23]. Le fait que des éléments d'alliages soient présents dans cette liste de contaminants est tout à fait normal dans la mesure où c'est précisément le pourcentage massique de ces composés qui définissent les différentes propriétés d'un alliage. Une façon de limiter ces interférences lors de la fusion secondaire consiste à dissoudre l'alliage formé dans un alliage primaire.

Il existe également plusieurs procédés de purification permettant de s'approcher davantage des compositions des alliages issus de la fusion primaire. Dans le cas de l'oxyde d'aluminium, qui se retrouve partout, une opération de décrassage ou d'écémage est nécessaire pour l'éliminer. Cela peut s'effectuer par une opération de flottaison ou par l'adjonction de réactifs permettant de précipiter les oxydes sous la forme de scorie [24].

Afin de créer des classes homogènes de matériaux d'un point de vue du recyclage, on réalisera une classification des différents alliages en fonction de la masse présente sur l'avion ainsi que de leur aptitude à être recyclés.

Dans le cas du fer, qui est présent dans l'ensemble des alliages de corroyage, le problème est plus compliqué. En effet, outre son abondance dans les applications mécaniques et donc la pollution potentielle qu'il représente, le fer se mélange facilement à l'aluminium lors de la fusion secondaire. Cette facilité entraîne presque inévitablement une augmentation de sa concentration à chaque fusion. Il existe plusieurs méthodes pour séparer le fer de l'aluminium, comme la fusion sélective par exemple [24], mais ces méthodes se révèlent coûteuses et donc très peu appliquées dans l'industrie du recyclage. Il est donc important d'effectuer un tri efficace entre les différents

matériaux lors du démantèlement de l'avion afin de résoudre une grande partie du problème directement à la source. D'autre part, il est important de noter que la présence de fer vient dégrader la qualité de l'aluminium final. Le taux de fissuration a tendance à augmenter avec la quantité de fer présent [25] et la ténacité à diminuer de manière significative [26]. De même, une augmentation de la quantité de fer présent amène une formation de composé intermétalliques [27].

En ce qui concerne les autres polluants, il existe différents procédés relativement efficaces pour les retirer. Le zinc peut s'éliminer par vaporisation et condensation. Il est possible d'éliminer de la même façon le calcium, le sodium et le magnésium ainsi que l'hydrogène. Les éléments d'alliages étant intimement liés à l'aluminium, il est très difficile de s'en débarrasser et il est donc d'autant plus important de séparer correctement les différents alliages.

Malgré les différentes techniques existantes, nous venons de voir que les résultats restent limités et peu rentables. Il est donc beaucoup plus favorable de travailler à de nouvelles méthodes de tri afin de limiter au maximum le recours aux différentes méthodes de purifications. De plus, lorsque des pièces de compositions différentes sont liées mécaniquement, une séparation manuelle peut se révéler trop coûteuse par rapport aux gains attendus. Nous en venons donc à la possibilité de devoir appréhender le tri sous la forme d'une opération n'ayant plus pour but de séparer les différentes pièces en fonction de leur matériau, mais sous la forme d'une opération visant à séparer directement les matériaux sans considérer les différentes pièces en tant que tel.

Il est cependant nécessaire de faire mention d'une autre voie de recyclage des matériaux explorée dans le cadre du projet CRIAQ ENV-412 : le recyclage des matériaux à l'échelle nanométrique grâce à la métallurgie des poudres.

Comme nous l'avons exprimé précédemment un des contaminants est la peinture, celle-ci comportant en effet des éléments métalliques et organiques. L'insertion de matériaux organiques dans un four de fusion provoquera une émission de fumées qui devront être récupérées afin d'éviter toute pollution de l'air. Les composantes métalliques de celles-ci viennent quant à elles polluer le matériau. Il existe des méthodes permettant de retirer toutes les matières organiques tout en minimisant l'oxydation de l'aluminium. Cependant le retrait de certains composants de peintures métalliques pose des problèmes plus importants tels le dioxyde de titane (TiO_2). On remarquera que la qualité et le type de broyage mis en œuvre affecte la qualité du dégrassage et

de l'enlèvement de la peinture. Des systèmes de broyage du type mono-arbre permettent d'avoir une relative uniformité des fragments, tout en minimisant le coût d'exploitation et le bruit émis [23].

1.3.3 Les différentes méthodes de tri

Il existe de nos jours différentes technologies pour trier les matériaux, dont le tamisage, la séparation par jet d'air, la séparation en utilisant les propriétés magnétiques ou électromagnétiques des matériaux, le triage par densité, le triage par imagerie au rayon X, et par spectroscopie laser des matériaux (LIBS en anglais).

Le tamisage permet d'enlever des particules de type terre, sable et autre tandis que la classification par jet d'air permet d'enlever les matériaux légers comme le plastique. Ces deux méthodes de tri peuvent être utiles si le broyage des matériaux se déroule en deux étapes : une étape d'ébauche et une étape de finition précisément calibrée. Les tris électromagnétiques (figure 1.4) peuvent être utilisés entre les 2 phases de broyage pour enlever tous les matériaux ferromagnétiques.

Le triage par densité est très prometteur aux premiers abords, mais comporte des points faibles majeurs. La variation de la masse volumique de l'aluminium pour les différents alliages est inférieure à $0,5 \text{ kg/m}^3$, certains alliages ayant des variations de densité inférieures au centième de kilogramme, ce qui rend le tri de chaque alliage par densité peu efficace [28]. De plus une installation n'ayant que 2

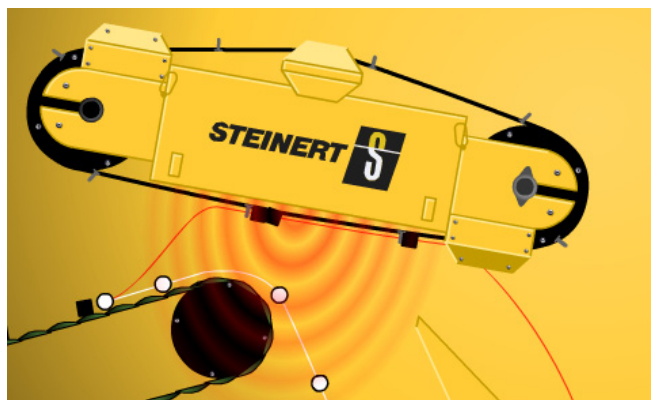


Figure 1.4 - Exemple de tri magnétique.

(extrait du site : steinert.de)

tris densitométrique ne possède qu'un taux de fonctionnement de 85 % [28]. Si l'on ajoutait d'autres tris densimétriques on verrait ce taux chuter, diminuant la viabilité économique.

Pour le tri d'élément de faible dimension, il nous reste l'imagerie au rayon X ainsi que la spectroscopie laser. Ces deux procédés étant relativement récents, peu de parutions scientifiques portent sur l'industrialisation des procédés.

La spectroscopie laser, ou LIBS², nous permet de trier les matériaux avec une très grande précision. Cependant les éléments ne peuvent être caractérisés que de manière unitaire. Selon certaines recherches [20, 29-33], il est envisageable de quantifier la composition de l'échantillon analysé de manière qualitative et quantitative avec une unique impulsion laser. Cette méthode a cependant certains désavantages, car elle est fortement impactée par les variations des propriétés du laser, et si une seule impulsion est utilisée par échantillon la mesure est impactée par les impuretés présentes sur la surface de celui-ci (peinture, matériaux organiques, humidité, etc.) et il serait donc nécessaire de les nettoyer avant leur classification. À l'inverse, l'utilisation de 2 impulsions permet de quantifier des échantillons encore souillés. La première impulsion vaporise la peinture et les revêtements si la couche est de faible épaisseur, générant une surface propre pour la seconde impulsion. Les échantillons sont présentés un à un au laser, à une vitesse d'environ 40 pièces (de masse comprise de 20 à 50 g) par seconde, soit une capacité de tri variant de 3 à 6 tonnes par heure. La première entreprise à avoir commandé un tel système de séparation est Huron Valley Steel Corp. aux États-Unis [23]. Un tri unitaire des échantillons permet une séparation plus aisée des matériaux, comme on peut le voir sur la figure 1.5. Il sera cependant nécessaire de déterminer la capacité de séparation d'un tel système.

² LIBS : Laser-induced breakdown spectroscopy. Un laser chauffe localement un échantillon provoquant des émissions lumineuses. Les longueurs d'ondes alors émises permettent de produire une analyse quantitative de matériaux présents au point d'impact du laser

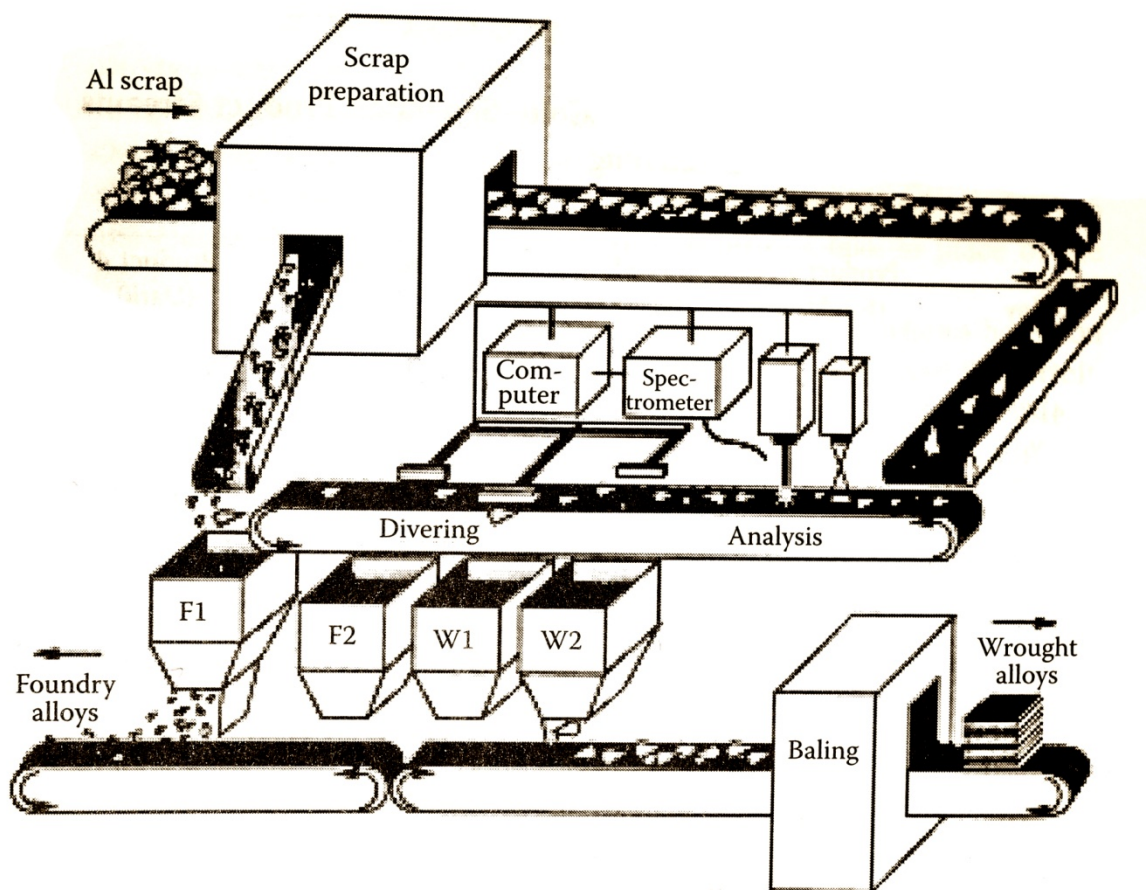


Figure 1.5 - Centre de tri d'aluminium par type (fonderie ou laminé) [23].

De récentes découvertes et dépôt de brevet (7 décembre 2010) ont été réalisés dans le domaine du tri en utilisant les rayons X. Selon David B. Spencer [4], la technologie « Spectramet », pourrait permettre de trier à grande vitesse les différents matériaux et même les différents alliages de titane, d'aluminium, de cuivre, etc.

Le brevet américain [34] portant sur cette invention et décrivant le fonctionnement de cette machine nous permet de mieux appréhender le fonctionnement du système. Ce système aurait la capacité de trier des éléments pesants plus d'une trentaine de grammes disposés sur un tapis roulant sur une unique épaisseur en utilisant l'analyse de deux mesures de rayon X : une mesure à basse énergie et une mesure à haute énergie.

La méthode de séparation présentée dans le brevet ne permettrait que de séparer les éléments en deux groupes. Il est cependant exprimé le fait qu'il est possible d'augmenter le nombre de groupe. Cette dernière méthode semble être très prometteuse. Néanmoins, ce système se base sur l'utilisation des coefficients d'atténuation massique des rayons X des matériaux composants l'alliage. En utilisant des valeurs standards disponibles sur le site du « National Institute of standards and Technology » (www.nist.gov) on peut calculer des coefficients d'absorption pour l'alliage dans sa globalité. Nous avons effectué ce calcul pour 18 alliages d'aluminium différents.

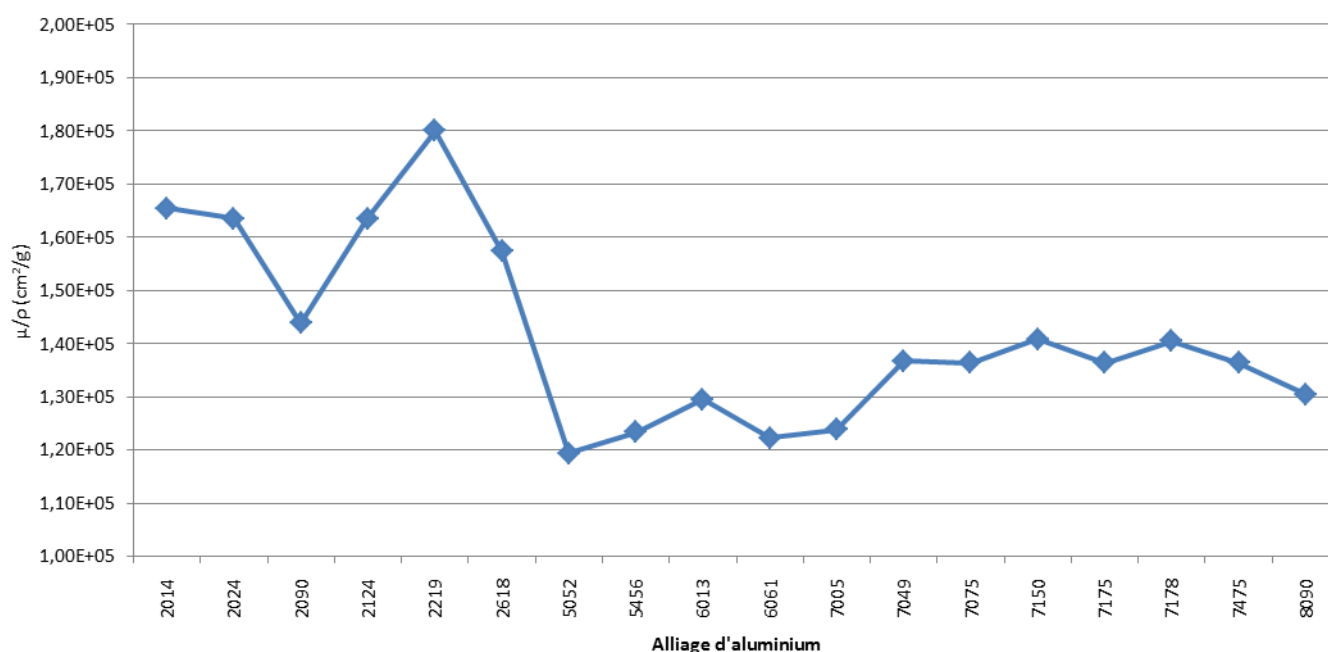


Figure 1.6 - Coefficients d'atténuation massique (Rayon X).

Comme il est possible de le voir sur la figure 1.6 pour des alliages de composition théorique, il n'est pas possible de relier de manière unique la valeur du coefficient d'atténuation massique à un alliage. De plus, les alliages récupérés sur les avions comportent des impuretés (à faible taux comparé aux alliages de l'automobile et autre grande industrie consommatrice d'aluminium) ce qui vient influencer les valeurs mesurées, compliquant ainsi la mesure. Enfin, la méthode de mesure ne nous permet pas de déterminer la composition quantitative ou même qualitative de l'échantillon analysé.

Il n'est donc pas envisageable d'utiliser une telle méthode pour différencier les alliages lors d'un tri automatique. Cependant elle pourrait être utilisée pour trier rapidement les alliages d'aluminium d'autres métaux non ferreux.

Il est ainsi nécessaire de déterminer la mise en œuvre industrielle d'un tri des éléments broyés par spectroscopie. Par la définition même de la méthode de mesure ainsi que suivant les observations faites dans divers articles [29-31], il est nécessaire, afin de fiabiliser les mesures, de réduire les éléments perturbateurs de mesure telle que la lumière parasite. En outre les différentes poussières se trouvant dans une atmosphère industrielle viennent à coup sûr diminuer la répétabilité, la précision et la justesse des mesures. Il est ainsi préférable de procéder aux mesures dans un environnement obscur et contrôlé, ce qui permettra un calibrage efficace et l'amélioration de la répétabilité des mesures. S'il est possible de déterminer de manière industrielle la composition quantitative des éléments broyés, cela nous permettra de trier les alliages, en prenant en compte les impuretés réellement présentes.

Comme nous avons pu le voir ici, différentes méthodes et technologie de traitement et tri des déchets ont été développées ces dernières années. Il convient cependant de trouver des méthodes et un mode opératoire de traitement et de tri rentables et minimisant les impacts sur l'environnement. Dans la partie suivante nous allons chercher à déterminer les classes de tri des alliages d'aluminium permettant dans le domaine de l'aéronautique de minimiser la perte de valeur lors du recyclage des matériaux dans le cadre d'un tri post-broyage.

CHAPITRE 2 LE TRI POST-BROYAGE

Dans le but de valoriser au mieux les matériaux, il est nécessaire de les trier. Comme on l'a exprimé dans la première partie, il est inconcevable d'envisager un tri parfait, et ceci qu'il soit réalisé avant la phase de broyage ou non. Un tri parfait serait un tri qui nous permet de séparer tous les alliages, c'est-à-dire de séparer du 2024, du 2024 ALCAD, du 7075, du 7475, d'un alliage aluminium-bronze... Il convient donc de définir des familles d'alliages du point de vue du recyclage. Il a déjà été convenu qu'il serait préférable de séparer la série des 2xxx, de la série des 7xxx [14], ou bien d'effectuer le tri dans le but de créer un alliage à haut taux de magnésium et un à bas taux de magnésium (Gesing, 17 août 2011). On peut aussi envisager d'effectuer le tri pour récupérer les matériaux les plus coûteux, ou les plus présents. Avant de déterminer une potentielle méthode de traitement des résidus de broyage, nous allons chercher à définir une ou plusieurs classifications des alliages d'un point de vue du recyclage, ce qui nous permettra ensuite de proposer un tri type dans le cas du recyclage des carcasses d'avions.

2.1 Classification des alliages pour le recyclage

Il est bien évident que les entreprises qui gèrent le recyclage de l'aluminium vont effectuer le tri afin de subvenir à leurs besoins économiques. Reprenons l'exemple de HVSC qui utilise entre autre le LIBS pour trier leurs résidus de broyage. Cependant, ils ne produisent que deux alliages, du 380 et du 3105, alors que la technologie utilisée leur permettrait de séparer tous les alliages. Malheureusement ceci ne serait pas économiquement rentable (Gesing, 17 août 2011), du fait que les matériaux triés proviennent de sources variées, ce qui a tendance à multiplier le nombre d'alliages différents présents. Cette grande variabilité de matériaux empêche qu'un tri plus précis soit rentable. Dans notre cas, le problème n'est pas le même, comme nous le montrerons par la suite, car nous avons la capacité de déterminer les matériaux présents avant même que l'avion soit démantelé. Ainsi, ayant connaissance des matériaux à trier, il est possible de déterminer les familles de matériaux plus à même de maximiser la rentabilité du recyclage des matériaux présents dans un avion. Dans un premier temps, nous allons déterminer les familles de matériaux d'un point de vue métallurgique, puis d'un point de vue économique.

2.1.1 Classification métallurgiques des matériaux

Nous avons étudié la facilité de retirer un autre élément chimique d'un bain d'alliage d'aluminium lors de sa seconde fusion. On fait l'hypothèse que tous les matériaux synthétiques (plastiques, isolants, scellant...) sont séparés préalablement à la fonte des métaux. Dans le cas particulier des peintures, du fait de leur composition particulière dans l'aéronautique, on fait l'hypothèse qu'une partie formera des scories sans polluer le bain de fusion et que certains éléments tel le titane auront tendance à se mélanger au bain de fusion. Cependant la masse totale de peinture représente moins de un pourcent de la masse de la carcasse de l'avion.

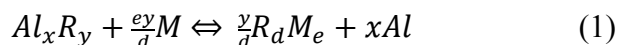
Pour ce faire nous avons appliqué les principes de thermodynamique chimiques afin de quantifier la facilité de retirer un élément du bain de fusion avec des méthodes de traitement usuelles. On étudie l'effet de l'oxygène, du chlore, ainsi que du bore dans un bain d'aluminium en fusion. Grâce à cette étude nous avons la capacité de déterminer quels éléments chimiques sont aisément séparables du bain de fusion et à partir de quelle concentration. Celle-ci nous permettra aussi de déterminer quels éléments alliés auront tendances à diminuer le taux de valorisation.

2.1.1.1 Modèle de calcul

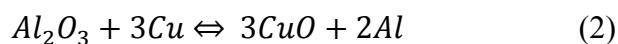
Ce modèle provient de la littérature portant sur la thermochimie en métallurgie [35, 36]

Le tableau tableau 2.1 présente les notations que nous avons utilisées dans le cadre de cette étude.

Dans notre cas nous étudions la capacité d'un élément oxydant R, à réagir avec un élément métallique M présent dans le bain de fusion d'aluminium. On peut alors écrire l'équation de la réaction chimique de la manière suivante :



Si l'on applique l'équation (1) ci-dessus à une des réactions possible entre l'alumine et le cuivre nous obtenons l'équation (2):



Afin de pouvoir généraliser les expressions mathématiques pour les calculs suivants, il est nécessaire de définir les valeurs du coefficient stœchiométrique v_i avec i symbolisant les différents éléments de la réaction considérée. On définira par convention les valeurs de v_i de la manière suivante : négatif si l'élément est un réactif et positif si c'est un produit. Voici l'application à la réaction de l'équation (2).

Tableau 2.1 - Notations du modèle de classification métallurgique

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unités ou valeur</i>
a	Activité Raoultienne	sans unité
c	Concentration	mol·litre ⁻¹
C _p	Chaleur spécifique molaire	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
G	Énergie libre (fonction de Gibbs)	J·mol ⁻¹
ΔG	Énergie libre de formation ou de réaction	J·mol ⁻¹
γ	Coefficient d'activité Raoultienne	sans unité
H	Enthalpie	J·mol ⁻¹
ΔH	Enthalpie de formation ou de réaction	J·mol ⁻¹
ΔH ₂₉₈	Enthalpie de formation ou de réaction à 298°K	J·mol ⁻¹
K _p	Constante d'équilibre en fonction de la pression	J·mol ⁻¹
L _t	Chaleur de transformation	J·mol ⁻¹
m	Masse	g
M	Masse molaire	g·mol ⁻¹
n	Nombre de mole	mol
v	Coefficient stœchiométrique	mol/mol
Q	Quotient de réaction	sans unité
R	Constante des gaz parfait	8,315 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
S	Entropie	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
S ₂₉₈	Entropie standard	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
ΔS	Entropie de réaction	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
T	Température absolue	°K
x	Fraction molaire	mol/mol

Tableau 2.2 - Exemple de coefficient stœchiométrique

Élément chimique	ν_i
Al_2O_3	-1
Cu	-3
CuO	3
Al	2

Afin de simplifier et de pouvoir quantifier la plupart des réactions prenant place dans le bain de fusion, il nous faut évaluer leur habilité à réagir dans le sens désiré. Pour ce faire, il nous faut étudier la constante d'équilibre de ces réactions. Cependant du fait de sa définition, il est plus aisé d'étudier l'énergie de Gibbs. Celle-ci se relie à la constante de réaction de la manière suivante :

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (3)$$

La constante de réaction est supérieure à l'unité si la réaction se déplace vers la droite, donc favorable à la production des produits. A l'inverse, une constante de réaction inférieure à l'unité nous montre que les conditions sont défavorables à ce que cette réaction se produise. En traduisant cette condition à l'énergie de Gibbs, on obtient que si ΔG est négatif, alors la réaction se réalisera vers la droite. A l'inverse, si ΔG est positif, la réaction aura tendance à se déplacer vers la gauche. Plus la valeur absolue est grande, plus la réaction aura tendance à se réaliser.

Grâce à la relation de Gibbs-Helmholtz, il est possible de relier l'énergie de Gibbs à l'enthalpie et à l'entropie du système considéré.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (4a)$$

Avec :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4b)$$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (4c)$$

Dans le cadre de la réaction, on définit l'enthalpie de réaction comme la somme algébrique des enthalpies de formation. La définition de l'entropie est définie comme la somme algébrique des entropies.

$$\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_{f,i}^\circ \quad (5)$$

$$\Delta S^\circ = \sum_i \nu_i S_{298,i}^\circ \quad (6)$$

Le bain de fusion étant à 850°C [37], les valeurs des enthalpies et des entropies doivent être évaluées à cette même température. Pour ce faire nous utilisons les formules suivantes, la chaleur spécifique étant quant à elle disponible dans la littérature :

$$H_{f,i}^\circ(T) = \Delta H_{298,i} + \int_{298}^T C_{p,i} dt \quad (7)$$

$$S^\circ(T) = \Delta S_{298,i} + \int_{298}^T \frac{C_{p,i}}{T} dt \quad (8)$$

Si une transformation des constituants se déroule à la température T_t comprise entre la température de référence ($T=25^\circ\text{C}$) et la température de l'étude T , il est nécessaire d'ajouter la chaleur due à la transformation L_t . Dans ce cas les équations (7) et (8) s'écrivent de la manière suivante :

$$H_{f,i}^\circ(T) = \Delta H_{298,i} + \int_{298}^{T_t} C_{p,i} dt + L_t + \int_{T_t}^T C_{p,i} dt \quad (9)$$

$$S^\circ(T) = \Delta S_{298,i} + \int_{298}^{T_t} \frac{C_{p,i}}{T} dt + \frac{L_t}{T_t} + \int_{T_t}^T \frac{C_{p,i}}{T} dt \quad (10)$$

Avant de réaliser une application, il est nécessaire de revenir à l'équation (4c), l'activité a_i étant complexe à évaluer du fait de sa définition. Il est usuel de faire certaines approximations la concernant. Ainsi, pour tous les métaux purs et pour les solvants majoritaires, on considèrera l'activité comme unitaire. Sinon, on suivra l'égalité suivante, avec l'approximation d'un coefficient d'activité unitaire pour les concentrations faibles.

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (11)$$

Dans le cas de la réaction considérée, on aura donc le quotient de réaction suivant :

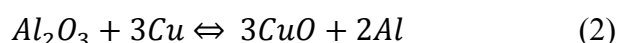
$$Q = \frac{1}{x_{Cu}} \quad (12)$$

Comme le montre l'équation (12), il est nécessaire d'évaluer la fraction molaire d'un ou plusieurs éléments présents dans notre bain de fusion. Il faudra donc réaliser l'application de toutes les réactions possibles en considérant différents bains de fusion pour permettre de quantifier l'effet du mélange des matériaux avant le passage à l'état liquide.

2.1.1.2 Application à la réaction de l'alumine sur le cuivre

Dans cette partie, nous allons expliciter le calcul pour une des réactions que nous avons étudiée. Nous présenterons tous les résultats dans la partie suivante. Dans le tableau 2.3 nous avons regroupé toutes les informations concernant les 4 éléments chimiques mis en jeu dans la réaction.

Pour rappel, la réaction considérée est la suivante :



Comme le montre le tableau 2.3, le nombre de données nécessaires au calcul de l'énergie de Gibbs pour une réaction est important. Ainsi, nous ne présenterons que les résultats intermédiaires pour cette réaction et les résultats finaux pour toutes les autres réactions qui ont été étudiées.

Tel qu'exprimé précédemment, il est nécessaire de choisir la composition du bain de fusion. Dans cette application, on a choisi un bain uniquement composé d'alliage 7475. La composition de cet alliage est rappelée dans le tableau 2.4.

Tableau 2.3 - Données de la réaction de l'alumine et du cuivre.

Données extraites du logiciel FactSage (<http://www.crct.polymtl.ca/>)

Éléments Chimique	M (g/mol)	Plage de température (°K)	ΔH_{298} (kJ/mol)	ΔS_{298}° (J/mol·K)	$C_p(T)$ (J/mol·K)	H_f (kJ/mol)
Al	26,982	298-700	0	28,27	$24,36 + \frac{37,69}{10^4} * T + \frac{52,65}{10^7} * T^2 - \frac{14,81}{10^{-4}} * T^{-2}$	
		700-934			$38,58 - \frac{37,06}{10^3} * T + \frac{34,58}{10^6} * T^2 - \frac{14,81}{10^{-4}} * T^{-2}$	
		934-2792			31,74	10,70
Cu	29	298-1358	0	33,15	$24,11 + \frac{53,13}{10^4} * T - \frac{77,53}{10^8} * T^2 - \frac{10,49}{10^{-3}} * T^{-2}$	
CuO	79.545	298-1500	-155,80	42,74	$48,59 + \frac{71,98}{10^4} * T + \frac{9,5}{10^{10}} * T^2 - \frac{74,99}{10^{-4}} * T^{-2}$	
Al ₂ O ₃	101.961	298-600	-167,56	50,94	$67,48 + \frac{13,49}{10^2} * T - \frac{85,23}{10^6} * T^2 - \frac{18,77}{10^{-5}} * T^{-2}$	(γ -Al ₂ O ₃)
		600-1500			$116,25 + \frac{14,45}{10^2} * T - \frac{16,71}{10^7} * T^2 - \frac{42,41}{10^{-5}} * T^{-2}$	(γ -Al ₂ O ₃)

Tableau 2.4 - Composition chimique d'un Al 7475 [38]

Si (%m)	Fe (%m)	Cu (%m)	Mn (%m)	Mg (%m)	Cr (%m)	Zn (%m)	Ti (%m)	Al (%m)
0,10	0,12	1,2-1,9	0,06	1,9-2,6	0,18-0,25	5,2-6,2	0,06	reste

Après applications des différentes formules exprimées précédemment, on obtient pour T compris entre 934°K et 1358°K:

$$G^{\circ}_{Al_2O_3}(T) = -17.24E^5 + 754.9T - 72.25E^{-4} * T^2 + 27.85E^{-8} * T^3 - 116.3T \ln T + \frac{21.21E^5}{T}$$

$$G^{\circ}_{Cu}(T) = -77.70E^2 + 130.5T - 26.57E^{-4} * T^2 + 12.92E^{-8} * T^3 - 24.11T \ln T + \frac{52.48E^3}{T}$$

$$G^{\circ}_{CuO}(T) = -17.31E^4 + 289.1T - 35.99E^{-4} * T^2 - 15.83E^{-11} * T^3 - 48.59T \ln T + \frac{37.50E^4}{T}$$

$$G^{\circ}_{Al}(T) = -796.0 + 177.4T - 31.75T \ln T$$

Finalement on obtient :

$$\Delta G^{\circ}(T) = 12.27E^5 + 75.75T + 43.99E^{-4} * T^2 - 66.66E^{-8} * T^3 - 20.67T \ln T - \frac{11.53E^5}{T}$$

Soit pour T=850°C

$$\Delta G^{\circ}(T = 1123^{\circ}K) = 11.53E^6 J.mol^{-1}$$

Ce résultat montre que cette réaction ne pourra prendre place, quel que soit le bain de fusion considéré. Cependant et pour conclure cet exemple, l'énergie de Gibbs se calcule, dans le cas où la réaction se déroule dans un bain de fusion d'aluminium 7475, en déterminant la fraction molaire de l'espèce considérée, ici le cuivre.

La fraction molaire de cuivre est égale à 0.85%. On obtient donc l'énergie de Gibbs pour la réaction entre l'alumine et le cuivre suivant.

$$\Delta G^{\circ}(T = 1123^{\circ}K) = 12.86E^6 J.mol^{-1}$$

On a donc montré que l'alumine ne permet pas de réduire la concentration de cuivre présente dans le bain de fusion. Dans la partie suivante on montre quels éléments peuvent être retirés du bain de fusion grâce à des réactions métallurgiques.

2.1.1.3 Résultat de l'étude métallurgique

L'étude précédente a été réalisée sur plus de 120 réactions, en faisant réagir de l'oxygène, du chlore et du bore avec un certain bain de fusion. Les données nécessaires à la réalisation des calculs sont présentées en annexe 1. Dans le but de montrer l'influence de la composition du bain chimique, nous avons réalisé le calcul de l'énergie de Gibbs pour trois compositions chimiques différentes : un alliage d'aluminium 7475 (tableau 2.4), un alliage de 7150 (tableau 2.5), et un alliage correspondant à la composition moyenne de l'aile d'un CRJ200 (tableau 2.6, les hypothèses et limites de cette composition sont présentées dans le chapitre suivant).

Tableau 2.5 - Composition chimique d'un alliage 7150 [38].

<i>Si (%m)</i>	<i>Fe (%m)</i>	<i>Cu (%m)</i>	<i>Mn (%m)</i>	<i>Mg (%m)</i>	<i>Cr (%m)</i>	<i>Zn (%m)</i>	<i>Zr (%m)</i>	<i>Ti (%m)</i>	<i>Al (%m)</i>
0,12	0,15	1,9-2.5	0,10	2.0-2,7	0,04	5,9-6,9	0.08-0.15	0,06	reste

Tableau 2.6 - Composition chimique d'un alliage moyen.

<i>Si (%m)</i>	<i>Fe (%m)</i>	<i>Cu (%m)</i>	<i>Mn (%m)</i>	<i>Mg (%m)</i>	<i>Cr (%m)</i>	<i>Zn (%m)</i>	<i>autre (%m)</i>	<i>Ti (%m)</i>	<i>Al (%m)</i>
0,09	0,88	1,84	0,10	2.15	0,20	5,42	0.21	2.16	86.95

Comme nous le montre les résultats présentés en annexe 2, les trois éléments réactifs (l'oxygène, le chlore et le bore) ont tendance dans un premier temps à former un composé avec l'aluminium. Dans le cas de l'oxygène ce composé est l'alumine (Al_2O_3), pour le chlore le chlorure d'aluminium (AlCl_3), et pour le bore le borure d'aluminium (AlB_{12}). On a ensuite étudié les différentes réactions possibles entre ces différents composés chimiques et les principaux éléments présents dans les alliages d'aluminium utilisés dans l'aéronautique (le silicium, le fer, le cuivre, le manganèse, le magnésium, le chrome, le nickel, le zinc, le zirconium, le titane, le lithium). Dans toutes les réactions qui ont été étudiées, seules 25 des réactions présentées en annexe 2 permettent de réduire la concentration des éléments alliés pour la gamme de température étudiée.

L'énergie de Gibbs a été étudiée pour des températures comprises entre 680°C et 850°C. Ceci nous a permis d'étudier l'effet de la température sur l'habilité qu'a la réaction à se produire. Une rapide analyse des valeurs de ΔG° nous montre que selon la réaction considérée l'évolution est toujours monotone, mais l'évolution n'est pas toujours croissante. Certaines réactions vont être favorisées par l'augmentation de la température, d'autre défavorisées. Afin de faciliter la compréhension des différentes valeurs de ΔG° et en utilisant les équations (4a) et (4c), il nous est possible de relier le point d'équilibre de la réaction à une certaine concentration. Le point d'équilibre correspond à $\Delta G=0J$, c'est-à-dire que la réaction ne se déplace dans aucune des deux directions. Appliqué à notre étude, la fraction molaire d'équilibre, x_{eq} , peut s'exprimer de la manière suivante :

$$x_{i,eq}(T) = e^{\frac{-\Delta G^\circ(T)}{RT\nu_i}} \quad (13)$$

Nous avons appliqué cette formule pour les 25 réactions pouvant se produire dans un bain de fusion, pour trois températures différentes (680°C, 720°C, 850°C). Les résultats sont présentés dans le tableau 2.9.

Nous avons précédemment montré que nous cherchions à avoir une énergie de Gibbs très faible et en analysant l'équation (13), on peut déterminer que plus l'énergie de Gibbs est faible, plus la concentration molaire à l'équilibre sera faible. Prenons l'exemple du magnésium : en comparant les valeurs des fractions molaires à l'équilibre, il est aisé de voir que le magnésium formera un composé avec le chlore beaucoup plus facilement qu'avec l'oxygène ou le bore. On peut ainsi déterminer quels éléments alliés sont très réactifs. Pour ceux-là leurs concentrations dans un bain de fusion seront facilement diminuées. Dans le tableau 2.7 nous avons regroupés les éléments alliés qui réagissent aisément lors de l'introduction d'un des trois réactifs précédemment cités. On a ainsi la capacité de déterminer ceux qu'il est préférable de ne pas mélanger : le silicium, le fer, le cuivre, le manganèse et le chrome. Grâce à cette première classification, on peut ainsi mettre en place les règles de tri lors du traitement des matériaux. Ce traitement des résidus de broyage sera développé dans la seconde partie de ce chapitre.

Comme nous avons pu en faire mention dans le premier chapitre et au début de celui-ci, il est certes avantageux de maximiser le recyclage, mais ceci n'est malheureusement pas suffisant. Il est nécessaire de s'attarder sur la valeur technologique et pour ce faire, nous allons dans la

partie suivante attribuer une valeur monétaire à chaque élément allié, pour pouvoir déterminer le coût d'un alliage en particulier.

Tableau 2.7 - Éléments alliés réactifs.

<i>Éléments réactifs</i>	<i>Éléments alliés</i>
O ₂	Mg
Cl ₂	Mg, Zr, Li
B	Ni, Zr, Ti, V

Ayant déterminé les éléments très réactifs, nous pouvons en déterminer ceux qui ne le sont pas (Cr, Cu, Mn, Si, Fe, Ga). Dans cette liste, il est nécessaire de souligner la présence du fer, dû à sa très haute solubilité à l'état liquide, et à son effet très dégradant sur les alliages d'aluminium (cf p18). Le fer est l'élément présent lors du recyclage qui réduit et limite la recyclabilité des aluminiums. Il sera donc nécessaire d'y porter une attention particulière dans le processus de démantèlement et de tri de la carcasse des avions.

Il est nécessaire de faire mention que toutes les réactions possibles non pas été étudiées, notamment les réactions formant des tri-composés. On prendra l'exemple de la réaction entre l'alumine et le lithium. Présentement, le lithium, n'est pas considéré comme réactif du fait des concentrations à l'équilibre. Si l'on considère la formation d'oxyde aluminium lithium (LiAlO₂), on peut montrer que l'alumine permet de réduire les concentrations en lithium. Voici l'équation (14) considérée ainsi que les concentrations à l'équilibre pour la réaction considérée (tableau 2.8). Pour savoir si une réaction formant des tri-composés est possible, il est nécessaire de regarder si l'énergie libre de Gibbs pour les réactions précédemment étudiées est proche de zéro.



Tableau 2.8 - Concentrations à l'équilibre pour LiAlO₂.

<i>T (°C)</i>	<i>x_{eq}</i>
680	2,0932E-04
720	3,0182E-04
850	8,2744E-04

Tableau 2.9 - Fraction molaire à l'équilibre.

Réaction chimique		X _{eq}		
		T=680°C	T=720°C	T=850°C
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ s} + 3 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ MgO s} + 2 \text{ Al l}$	6,552E-03	8,205E-03	1,532E-02
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ s} + 3 \text{ Zr s} \rightarrow 3 \text{ ZrO}_2 \text{ s} + 4 \text{ Al l}$	9,496E-01	7,981E-01	4,929E-01
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ s} + 6 \text{ Li l} \rightarrow 3 \text{ Li}_2\text{O s} + 2 \text{ Al l}$	4,513E-01	4,986E-01	6,519E-01
2	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 3 \text{ Mn s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Mn s} + 2 \text{ Al l}$	1,351E-01	1,335E-01	1,330E-01
2	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 3 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Mg s} + 2 \text{ Al l}$	6,439E-09	1,768E-08	1,719E-07
4	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 6 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Mg}_2 \text{ g} + 4 \text{ Al l}$	1,065E-05	1,359E-05	2,753E-05
2	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 3 \text{ Zr s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Zr s} + 2 \text{ Al l}$	9,681E-02	1,261E-01	1,799E-01
1	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 1 \text{ Zr s} \rightarrow 1 \text{ Cl}_3\text{Zr s} + 1 \text{ Al l}$	3,425E-02	4,488E-02	9,533E-02
4	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 3 \text{ Zr s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Zr s} + 4 \text{ Al l}$	9,475E-05	9,076E-05	8,552E-05
2	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 3 \text{ Ti s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Ti s} + 2 \text{ Al l}$	9,029E-02	1,277E-01	3,357E-01
1	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 3 \text{ Li l} \rightarrow 3 \text{ ClLi l} + 1 \text{ Al l}$	1,561E-09	3,631E-09	3,707E-08
2	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 6 \text{ Li l} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Li}_2 \text{ g} + 2 \text{ Al l}$	1,434E-07	2,244E-07	7,894E-07
1	$\text{AlCl}_3 \text{ l} + 3 \text{ Li l} \rightarrow 1 \text{ Cl}_3\text{Li}_3 \text{ g} + 1 \text{ Al l}$	6,325E-08	1,121E-07	5,529E-07
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 3 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ MgB}_4 \text{ s} + 1 \text{ Al l}$	4,556E-02	5,853E-02	1,187E-01
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 3 \text{ Ni s} \rightarrow 3 \text{ BNi}_3 \text{ s} + 1 \text{ Al l}$	1,575E-03	1,728E-03	2,251E-03
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 3 \text{ Ni s} \rightarrow 3 \text{ B}_3\text{Ni}_4 \text{ s} + 1 \text{ Al l}$	1,304E-18	3,521E-18	5,008E-17
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 3 \text{ Zr s} \rightarrow 3 \text{ B}_2\text{Zr s} + 1 \text{ Al l}$	3,375E-12	1,395E-11	7,460E-10
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 3 \text{ Ti s} \rightarrow 3 \text{ BTi s} + 1 \text{ Al l}$	2,970E-03	5,717E-03	3,805E-02
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 3 \text{ Ti s} \rightarrow 3 \text{ B}_2\text{Ti s} + 1 \text{ Al l}$	7,371E-10	2,441E-09	7,051E-08
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 12 \text{ V s} \rightarrow 12 \text{ BV s} + 1 \text{ Al l}$	5,856E-07	1,076E-06	5,746E-06
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 6 \text{ V s} \rightarrow 6 \text{ B}_2\text{V s} + 1 \text{ Al l}$	2,692E-09	6,272E-09	6,439E-08
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 8 \text{ V s} \rightarrow 4 \text{ B}_3\text{V}_2 \text{ s} + 1 \text{ Al l}$	3,301E-08	6,879E-08	5,200E-07
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 18 \text{ V s} \rightarrow 6 \text{ B}_2\text{V}_3 \text{ s} + 1 \text{ Al l}$	2,493E-05	3,911E-05	1,352E-04
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 9 \text{ V s} \rightarrow 3 \text{ B}_4\text{V}_3 \text{ s} + 1 \text{ Al l}$	7,623E-08	1,531E-07	1,045E-06
1	$\text{AlB}_{12} \text{ s} + 10 \text{ V s} \rightarrow 2 \text{ B}_6\text{V}_5 \text{ s} + 1 \text{ Al l}$	1,725E-07	3,343E-07	2,068E-06

2.1.2 Classification des alliages selon leurs valeurs intrinsèques

Nous avons choisi de parler de la valeur intrinsèque et non de valeur marchande car cette dernière dépend de la demande d'un certain alliage, et ainsi nous prive de tout élément de base pour pouvoir comparer les différents alliages sur un pied d'égalité. Cette valeur des alliages que nous avons brièvement étudiée est intéressante dans le cadre de notre étude car elle permet de relier indirectement un alliage à la rareté des éléments qui le composent ainsi que la technologie nécessaire à la production. Comme on a pu le voir précédemment les variations entre les différents alliages sont faibles, nous avons donc choisi de prendre un alliage d'aluminium pur comme référence (1xxx).

2.1.2.1 Modèle et application

Afin de déterminer les règles de tri, nous avons aussi étudié l'influence des différents éléments dans le prix final. Ceci nous a permis de déterminer les alliages possédant la plus haute valeur intrinsèque et les éléments alliés apportant en moyenne le plus de valeur aux différents alliages. Nous avons choisi de structurer l'équation en deux parties afin de s'approcher au mieux des données de définition des alliages (cf tableau 2.10).

La définition de cette valeur intrinsèque est définie ci-après :

$$Vt_j = \sum_i c_{i,j} \cdot p_i + (1 - \sum_i c_{i,j}) * p_{Al} \quad (14)$$

Avec :

- Vt_j la valeur intrinsèque d'un alliage j (USD/kg)
- i les différents éléments alliés présents dans l'alliage j (excluant l'aluminium)
- $c_{i,j}$ la composition massique maximale de l'élément allié i dans l'alliage j
- p_i le prix au kilogramme de l'élément i (USD/kg)
- p_{Al} le prix au kilogramme de l'aluminium (USD/kg)

Pour pouvoir comparer les valeurs, il nous suffit de diviser la valeur intrinsèque par le prix de l'aluminium pur. Cette définition nous amène à pouvoir définir la survaleur SV_j dans un alliage précis j . On peut donc exprimer le survaleur de la manière suivante :

$$SV_j = \frac{Vt_j}{p_{Al}} - 1 \quad (15)$$

Ce que l'on peut écrire de la manière suivante :

$$SV_j = \sum_i c_{i,j} * \left(\frac{p_i}{p_{Al}} - 1 \right) \quad (16)$$

On peut dans ce cas définir la survaleur dû à un élément i dans un alliage j :

$$SV_{i,j} = c_{i,j} * \left(\frac{p_i}{p_{Al}} - 1 \right) \quad (17)$$

Afin de pouvoir relativiser les différents survaleurs, nous avons évalué le prix relatifs (PR) des éléments allié i en fonction du prix de l'aluminium.

$$PR = \frac{p_i}{p_{Al}} \quad (18))$$

Grâce à une analyse des différents manuels de maintenance d'un CRJ200, on a eu la capacité de déterminer une liste non-exhaustive des matériaux pouvant être présents ce modèle d'avion. Cette liste est présentée dans le tableau 2.10 avec leurs compositions massiques maximales.

Tableau 2.10 - Liste des alliages pouvant être présents sur un CRJ200.

Alliage	Si (%m)	Fe (%m)	Cu (%m)	Mn (%m)	Mg (%m)	Cr (%m)	Ni (%m)	Zn (%m)	Zr (%m)	Ti (%m)	Li (%m)	V (%m)	Ga (%m)	Al (%m)
2014	1,2	0,7	5	1,2	0,8	0,1		0,25		0,15				Restant
2024	0,5	0,5	4,9	0,9	1,8	0,1	0	0,25	0	0				Restant
2219	0,2	0,3	6,8	0,4	0,02			0,1	0,1	0,1	0,1	0,15		Restant
6013	1	0,5	1,1	0,8	1,2	0,1	0,25			0,1				Restant
6061	0,8	0,7	0,4	0,15	1,2	0,35		0,25		0,15				Restant
7050	0,12	0,15	2,6	0,1	2,6	0,04		6,7	0,15	0,06				Restant
7075	0,4	0,5	2	0,3	2,9	0,28		6,1		0,2				Restant
7150	0,12	0,15	2,5	0,1	2,7	0,04	0	6,9	0,15	0,06				Restant
7475	0,1	0,12	1,9	0,06	2,6	0,25	0	6,2	0	0,06				Restant
A356	7,5	0,6	0,2	0,2	0,1	0,45				0,05			0,1	Restant
A357	7,5	0,2	0,2	0,2	0,1	0,7				0,05			0,1	Restant

Nous avons procédé à l'évaluation de différentes survaleurs relatives à chaque alliage. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 2.11 et les différents prix des alliages sont présentés en annexe 3.

Tableau 2.11 - Évaluation des différentes survaleurs en fonction de la valeur finale de l'alliage.

$SV_{i,j}$	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)	Ti (%)	Li (%)	V (%)	Ga (%)	SV_i (%)
2014	-0,65	-0,54	13,87	0,23	0,10	0,42		-0,01		0,72				14,15
2024	-0,27	-0,38	13,59	0,18	0,23	0,42		-0,01						13,75
2219	-0,11	-0,23	18,86	0,08					1,34	0,48	2,33	22,37		45,13
6013	-0,54	-0,38	3,05	0,16	0,16	0,42	2,08			0,48				5,42
6061	-0,43	-0,54	1,11	0,03	0,16	1,46		-0,01		0,72				2,50
7050	-0,06	-0,12	7,21	0,02	0,34	0,17		-0,28	2,01	0,29				9,58
7075	-0,22	-0,38	5,55	0,06	0,38	1,17		-0,25		0,97				7,26
7150	-0,06	-0,12	6,93	0,02	0,35	0,17		-0,28	2,01	0,29				9,31
7475	-0,05	-0,09	5,27	0,01	0,34	1,04		-0,26		0,29				6,55
A356	-4,03	-0,46	0,55	0,04	0,01	1,88				0,24			33,41	31,64
A357	-4,03	-0,15	0,55	0,04	0,01	2,92				0,24			33,41	32,99
PR	0.46	0.23	3.77	1.20	1.13	5.17	9.31	0.96	14.4	5.83	24.3	150	335	

Grâce à cette analyse, on peut voir que même si le gallium ne représente qu'une faible partie de la composition d'un alliage A356 ou A357 celui-ci possède une très grande valeur intrinsèque du fait de la technologie nécessaire à sa création [39]. Ainsi et pour minimiser la perte de valeur technologique, il sera préférable de porter une attention particulière aux pièces comportant du gallium.

Il est nécessaire de noter que cette analyse ne prend pas en compte les coûts de traitement, de fonte et de mélange qui peuvent notablement varier selon l'élément allié (par exemple : le lithium [27] et le fer)

De plus, l'étude du cuivre et du magnésium nous montre qu'il est nécessaire de séparer les alliages en accord avec leurs séries (2xxx/6xxx/7xxx/3xx).

Grâce à cette étude nous avons montré que prendre en compte la valeur des matériaux composant les alliages permet d'ajouter une nuance au tri des matériaux. Dans certains cas certains composants sont aisément transformable en scorie, mais représente une perte de valeur importante (le vanadium et le lithium par exemple).

2.1.2.2 Mise en parallèle avec l'étude chimique

Dans le tableau 2.11, nous avons grisé les colonnes correspondant aux éléments alliés facilement réductibles dans un bain de fusion (cf 2.1.1.3), ainsi que le zinc qui peut être traité par des procédés d'évaporation. Vu qu'il est aisé de diminuer la composition de ces 6 éléments, on pourrait affirmer en première approximation qu'il n'est pas primordial de s'en soucier. Cependant cela n'est pas forcément juste : si l'on porte attention aux alliages 7050 et 7150, le zirconium représente le second poste de survaleur de ces alliages et il est ainsi avantageux de séparer ces alliages de la série des 7xxx. De même le vanadium représente le premier poste de survaleur dans du 2219 alors qu'il ne représente que 0.15% en masse.

On peut donc conclure que le premier tri à effectuer consiste à séparer les alliages en concordance avec leurs séries. Puis de les trier de manière plus précise en séparant ceux contenant du gallium, puis du vanadium, puis du lithium et enfin du nickel. Dans la partie suivante nous allons brièvement montrer le type de tri à mettre en place pour pouvoir obtenir un tri optimal.

2.1.3 Une chaîne potentielle de tri post-broyage

L'analyse de la littérature nous a permis de lister les différentes méthodes de tri disponibles industriellement ou bientôt disponibles. Comme nous avons pu le mentionner, définir en intégralité une nouvelle chaîne de tri ne serait pas judicieux; même si un grand nombre d'avions seront retirés du service dans les prochaines décennies, la masse d'aluminium à valoriser est négligeable si on la compare à celle de l'industrie automobile ou même à celle des canettes de boisson. Nous devons donc nous baser sur les filières existantes pour le tri des alliages d'aluminium.

Nous allons présenter une méthode qui combine les méthodes déjà utilisées [22, 28, 40] dans l'industrie avec des technologies adaptées à notre problème. Nous mettrons en place des tris reposant sur la transmittance des rayons X pour détecter la présence de contaminants et des attachements pouvant être restés accrochés à la pièce après le broyage. Il est nécessaire de retirer tous les attachements car ceux-ci sont très rarement constitués du même matériau que la pièce en elle-même. Nous utiliserons aussi les fours de délaquage combiné, selon les matériaux à traiter, avec de la projection de glace sèche (*Dry ice Blasting*) [41-43]. La principale différence entre ces

deux procédés réside dans le fait que le four nécessite de chauffer les pièces à près de 500°C. Il faut cependant noter que cette technique ne permet pas de retirer toute la matière étrangère [28]. De plus, le fait de chauffer les pièces provoque une oxydation de surface, ce qui réduit la quantité de métaux valorisable par la suite. La projection de glace sèche est une technologie qui commence à être utilisée à l'échelle industrielle, celle-ci permettant de retirer les éléments ajoutés en surface des métaux [41, 42]. Le principe de fonctionnement de cette technologie s'avère relativement simple : en projetant de la glace sèche sur la surface de la pièce, cette glace va se vaporiser et la refroidir rapidement ce qui provoque une réduction drastique du pouvoir adhésif des revêtements. Grâce à la réduction de l'adhérence et de l'énergie développée par le jet, le revêtement se décolle sous forme de pellicule. L'avantage de cette technique est qu'elle n'affecte pas le matériau, et ne provoque pas d'oxydation. D'autre part, cette technologie est relativement neutre dans son cycle carbone, la glace sèche est formée grâce à du dioxyde de carbone capté dans l'atmosphère, n'entraînant pas de production directe de CO₂.

Afin de pouvoir déterminer quantitativement la composition des éléments broyés, l'utilisation d'un LIBS (cf page 21) s'avère appropriée. Il convient de rappeler qu'effectuer un tri absolu de tous les alliages ne peut être rentable (A. Gesing, courriel, 5 août 2011), malgré la maximisation du taux de valorisation des matériaux. Il sera ainsi nécessaire de déterminer au préalable quel alliage de sortie permet une valorisation maximale pour une rentabilité satisfaisante. Il conviendra donc de déterminer quels alliages les fondeurs souhaitent acheter, afin de répondre à leurs besoins courants et ainsi s'intégrer dans un marché existant. L'avantage d'une technologie comme le LIBS est qu'elle permet, en effectuant un tri des éléments post-broyage, de générer certains alliages prédéterminés. En 1998, Adam Gesing a fait breveter, pour Aclan International Limited, un LIBS permettant de réaliser une telle opération [44]. D'autre part, plusieurs articles [33, 45] font mention de la qualité de tri qui peut être obtenue avec un LIBS.

En combinant les tris existants et ces nouvelles technologies, nous pouvons mettre en place une filière de tri qui aurait la capacité de maximiser le taux de valorisation pour les alliages de l'aéronautique, mais aussi ceux provenant d'autre sources. Nous avons mis en place un diagramme de principe (figure 2.1) résumant ce qui a été expliqué dans cette partie.

À travers ce chapitre, nous avons pu voir l'importance du tri avant la fusion des éléments broyés. Une séparation des résidus de broyage comportant certains éléments alliés et notamment le cuivre, permet d'éviter une dégradation quasi-totale des alliages. Un aluminium de la série des 2xxx mélangé avec un aluminium de la série des 7xxx ne pourra donner qu'un alliage de basse valeur ; possédant un taux moyen de zinc et de cuivre, ce mélange ne pourra faire partie d'aucune des séries prédéfinies, sauf si celui-ci est dilué dans de l'aluminium pur. Ceci étant dit, un tri post-broyage peut être considéré comme plus aisé et plus rentable, dépendamment du domaine d'activité considéré. Dans le monde de l'aéronautique, le nombre d'alliages différents est assez limité et leur répartition n'est pas aléatoire sur un aéronef. Il est donc possible de maximiser la pureté des mélanges avant même qu'ils ne soient broyés. Dans le chapitre suivant, nous allons procéder à la cartographie de l'aile d'un bombardier CRJ200 pour pouvoir montrer qu'un tri pré-broyage est possible lors de la découpe de l'appareil et que cela permet de maximiser l'uniformité des mélanges ainsi formés.

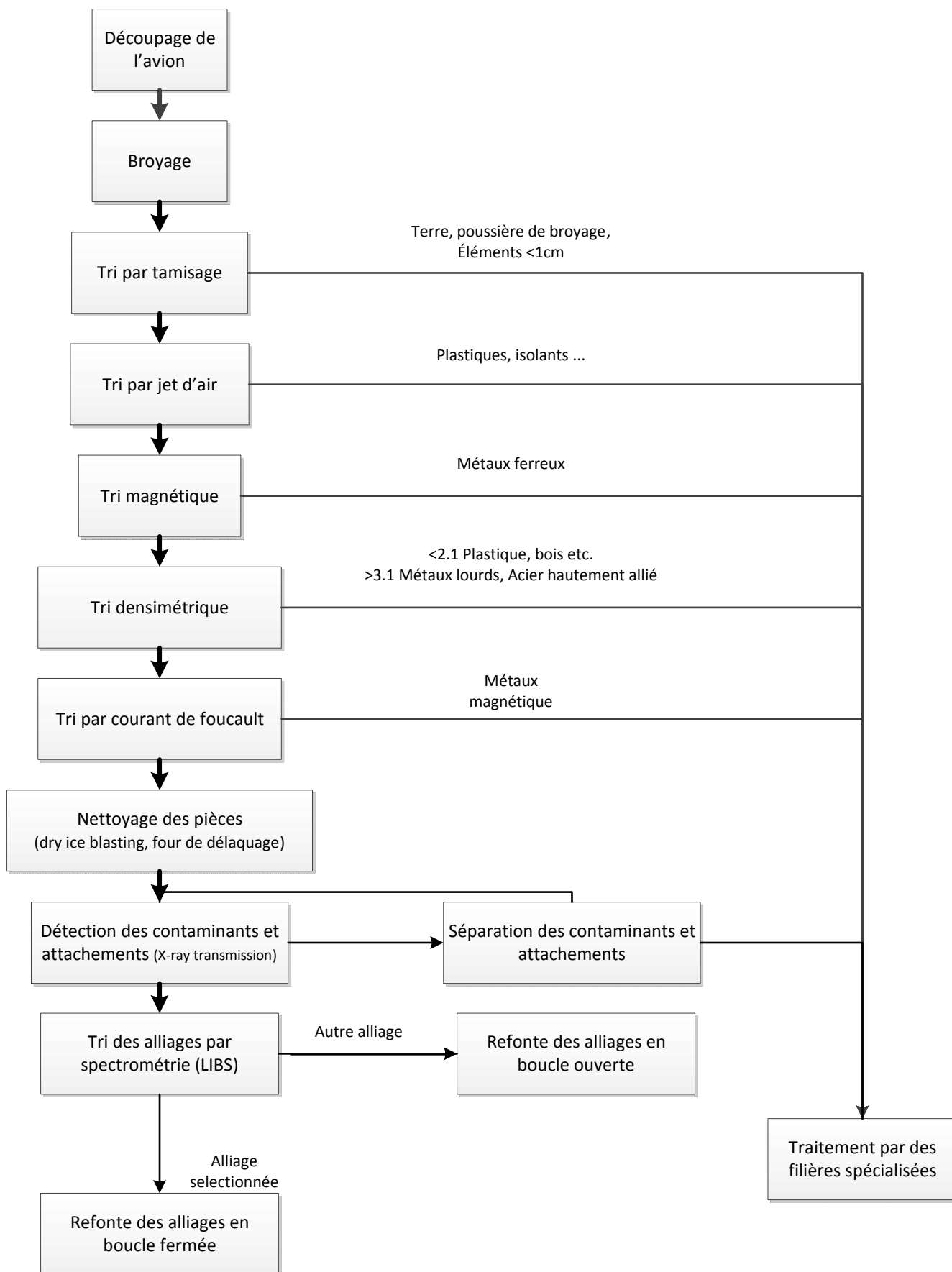


Figure 2.1 - Diagramme de principe d'un tri optimal.

CHAPITRE 3 LE TRI PRÉ-BROYAGE

Comme nous avons pu le montrer dans le chapitre précédent, la composition du bain de fusion a une importance primordiale sur la valorisation des résidus de broyage. Un tri post-broyage parfait est possible mais non envisageable, le tri pouvant être amélioré par certaines technologies, cela provoque une augmentation du coût du broyage. Si les investissements engendrés ne permettent pas d'améliorer significativement le tri des résidus de broyage provenant d'autres sources, ceux-ci ne seront pas réalisés. Il est donc nécessaire de maximiser la recyclabilité avant même le broyage. Pour ce faire, la connaissance de la composition de la carcasse d'un avion est primordiale. En connaissant la répartition massique et spatiale des matériaux, il est possible de déterminer des plans de découpe créant des zones homogènes d'un point de vue du recyclage. Dans un premier temps, nous allons expliquer comment les données ont été récupérées et quelles hypothèses et simplifications ont été réalisées.

3.1 Les données de la cartographie d'un CRJ200

Afin de pouvoir récupérer les données nécessaires, j'ai effectué un stage de 4 mois au sein du département d'éco-conception de Bombardier. Au cours de ce stage, j'ai eu l'occasion d'obtenir les masses et les matériaux d'une partie des différentes pièces constituant la structure d'un CRJ200. Les masses des différentes pièces ont été récupérées sur les feuilles de calculs de poids, souvent nommées « Logsheets » ou « Calcsheets », qui ont été rédigées par le département Masse du CRJ200 lors de la conception de celui-ci. La majorité de ces documents datent des années quatre-vingt-dix et du fait de leur âge ils ne sont pas informatisés ce qui nous a obligé à les traiter un à un. L'information portant sur les matériaux a quant à elle été trouvée sur les plans de production. Du fait du nombre de sous-assemblages présents sur les avions, nous nous sommes concentrés sur la cartographie et l'étude de l'aile. Sur un CRJ 200, l'aile est formée d'un seul grand assemblage. Lors de la production de celui-ci, le fuselage est posé sur l'aile puis joint. Lors de la récolte des informations, nous nous sommes concentrés sur les sous-assemblages les plus pesants.

L'aile d'un CRJ 200 sans ses éléments internes, tuyaux et autres éléments ne faisant pas partie de la structure, a une masse de l'ordre de 2000kg. Nous avons caractérisé 82,7% de cette

masse, soit environ 1660kg. En moyenne, et pour les sous-assemblages pour lesquels l'étude des masses et des matériaux a été menée, le taux de caractérisation est de 98.2%. Malgré le poids unitaire très faible des rivets, des vis et des écrous, nous avons choisi de les prendre en compte. Dans l'étude réalisée, on en retrouve environ 60kg, soit 3.5% de la masse caractérisée.

Les pièces les plus pesantes sont les peaux de l'aile, avec une masse totale supérieure à 900kg, pour une masse moyenne de 75kg. Il est nécessaire de faire remarquer que 12 pièces constituent près de la moitié de la masse de l'aile. Les assemblages les plus pesants sont situés près de la jonction avec le fuselage et près du train d'atterrissage.

Sur cette aile, nous avons pu lister 48 matériaux et traitements thermiques différents, et notamment 23 différentes mises en forme d'aluminium pour seulement 9 alliages différents, listés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 - Liste des alliages d'aluminium répertoriés.

<i>Série</i>	<i>Alliage</i>	<i>Mise en forme</i>
2xxx	2014	T62
	2024	ALCAD T3-T351-T42-T7351 T3-T351-T3511-T62-T8511
	2117	T4
6xxx	6013	T6
	6061	
7xxx	7050	T74-T7451
	7075	ALCAD T6-T62 T6-T6511-T76
	7150	T7751
	7475	T7351

Après avoir caractérisé les différentes pièces, nous avons pu déterminer la composition moyenne de l'aile (tableau 2.6, page 33), mais aussi déterminer quels étaient les alliages les plus utilisés. Nous avons présenté dans la figure 3.1 les matériaux les plus présents dans l'aile. Comme on peut le voir aisément, l'aile est majoritairement composée d'alliage de la série des 7xxx. À titre comparatif, la totalité de l'alliage 7150 et 63% de l'alliage 7475 proviennent de la peau des ailes. Si on avait la capacité de récupérer de manière rentable les 12 peaux de l'aile, cela nous permettrait à coup sûr de maximiser la valorisation. Cependant, pour les récupérer en

entiers, il serait nécessaire de retirer plus de 16 500 rivets. Retirer manuellement un si grand nombre de rivets ne peut être rentable, il reste envisageable de les retirer de manière automatisée grâce à un bras robotisé muni d'un équipement lui permettant de les détecter et d'effectuer un perçage perpendiculaire à la surface. Cette possibilité n'a pas été explorée car elle imposerait un équipement spécifique qui pourrait être volumineux. Certaines compagnies de démantèlement interviennent sur site [16], mais adopter ce type d'outils spécifiques augmenterait le coût de l'intervention, ce qui serait défavorable à l'entreprise réalisant l'intervention.

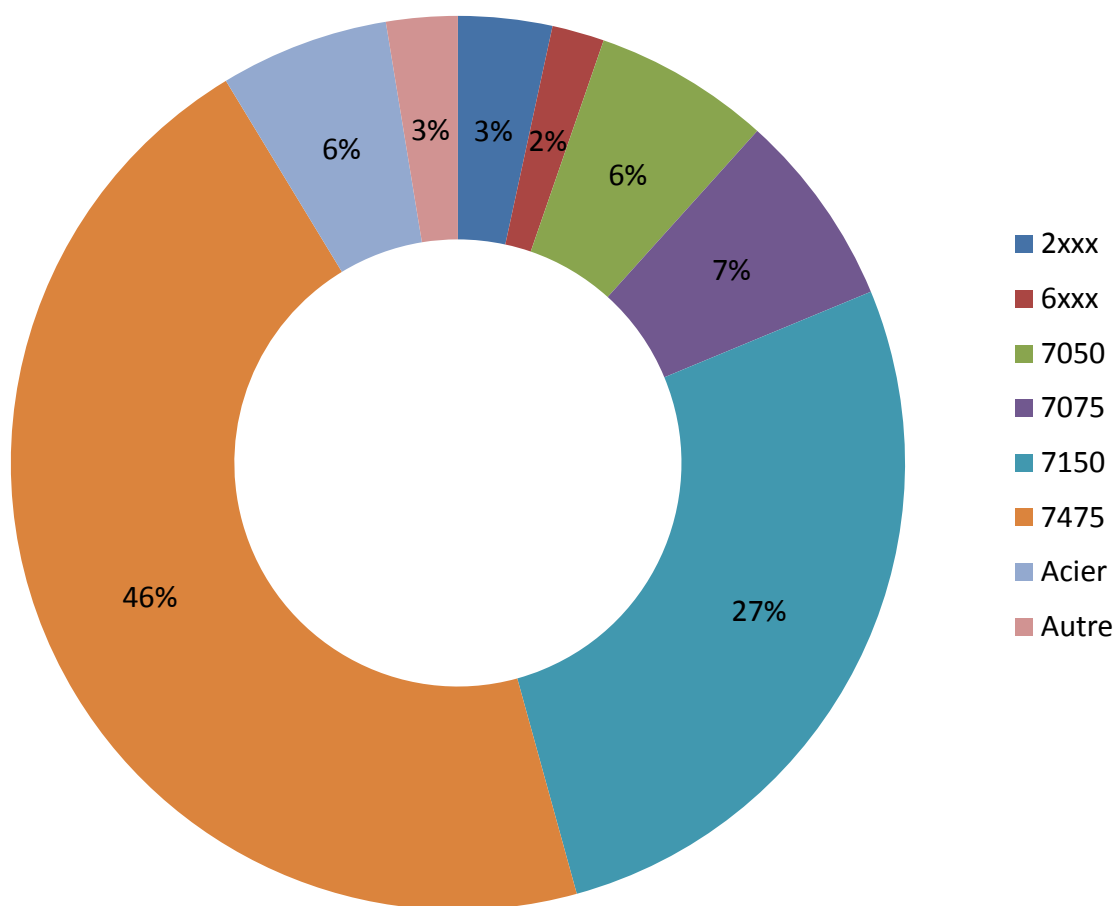


Figure 3.1 - Distribution massique des différents matériaux utilisés dans l'aile.

Nous avons choisi d'explorer la voie d'un recyclage non parfait, maximisant la valorisation des matériaux, tout en minimisant l'apport de technologies spécifiques. Grâce à la cartographie réalisée, nous avons évalué cette possibilité en découpant l'aile par des plans verticaux parallèles à l'axe du fuselage.

3.2 La création de plans de découpe

Afin de pouvoir déterminer où il est préférable de découper l'aile, il est nécessaire de connaître à la fois la composition des différentes pièces, mais aussi leur distribution spatiale. Les données précédemment récupérées couvrent partiellement nos besoins; nous avons déterminé les matériaux d'une grande partie de l'aile, nous avons connaissance de leur masse et de leur centre de gravité (sous-ensemble) mais nous ne connaissons pas leur distribution dans l'espace. Les seules sources d'information permettant de combler sporadiquement ce défaut sont les plans papier d'assemblage de l'aile. Nous sommes ainsi dans l'incapacité de recréer un modèle en 3D nous permettant de développer pour tous les avions un outil d'aide à la décision, permettant de générer automatiquement les plans de découpe adéquats. Nous avons donc développé deux méthodes, la première reposant sur les données que l'on a eu l'occasion d'acquérir dans le cadre de ce projet et sur la capacité de l'être humain à reconnaître des zones homogènes; l'autre portant sur un modèle mathématique générant automatiquement les plans de découpe à partir des données en trois dimensions.

3.2.1 Avec l'intervention de l'être humain

Dans le but de faciliter l'accès à l'information, nous avons représenté de manière graphique les différentes compositions massiques dans les assemblages sélectionnés. Pour rappel, ces assemblages sélectionnés nous ont permis de caractériser plus de 80% en masse de l'aile d'un CRJ200. Nous avons choisi de cartographier 11 différents éléments chimiques : l'aluminium, le chrome, le cuivre, le fer, le magnésium, le manganèse, le silicium, le titane, le vanadium, le zinc et le zirconium. Grâce à ces cartes, nous pouvons aisément déterminer des zones de concentration semblables. De plus, la détermination des zones de découpe peut être influencée par les éléments alliés que l'on souhaite récupérer.

Pour faciliter la compréhension des différentes figures, certaines pièces n'ont pas été représentées. Ces différentes pièces représentent une masse totale de 135kg, et sont principalement les articulations des volets, les bords d'attaques ainsi que les pièces de fixation de l'aile au fuselage. Afin de représenter les concentrations par un gradient de couleur, nous avons déterminé une échelle linéaire pour chaque élément allié. Les concentrations minimales ont été

représentées par un bleu ($C=100\%$, $M=100\%$, $J=0\%$, $N=0\%$) et les concentrations maximales par un rouge ($C=0\%$, $M=100\%$, $J=100\%$, $N=0\%$).

La figure 3.2 représente la concentration massique en aluminium dans les différents sous-assemblages qui ont été caractérisés au cours de cette étude. On peut voir sur cette figure les pièces possédant une concentration élevée en aluminium.

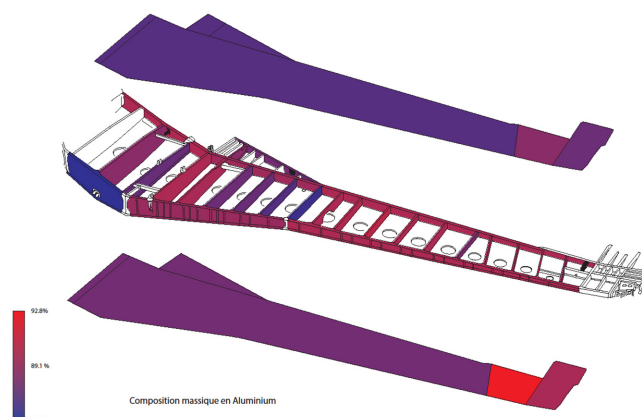


Figure 3.2 - Carte représentant la concentration massique en aluminium sur l'aile d'un CRJ.

La figure 3.2 ainsi que les 10 autres figures sont présentées en annexe 4. La représentation graphique permet de déterminer aisément des zones homogènes ainsi que de prioriser l'influence de chaque élément allié selon son besoin. Pour l'application dans ce mémoire, nous avons choisi de ne pas prendre en compte les éléments dont on a fait mention dans le tableau 2.7 (p 35), car leurs concentrations peuvent être réduites par traitement métallurgique. On ne prend pas en compte le Zinc, du fait qu'il existe une méthode pour en diminuer la concentration. On aura donc tendance à minimiser la dégradation des alliages. D'autre part, afin de donner une priorité aux différents éléments alliés restants (cuivre, chrome, fer, manganèse, silicium), nous avons choisi de les trier en fonction de leur survaleur relatif SV_i (cf tableau 2.11, p 39).

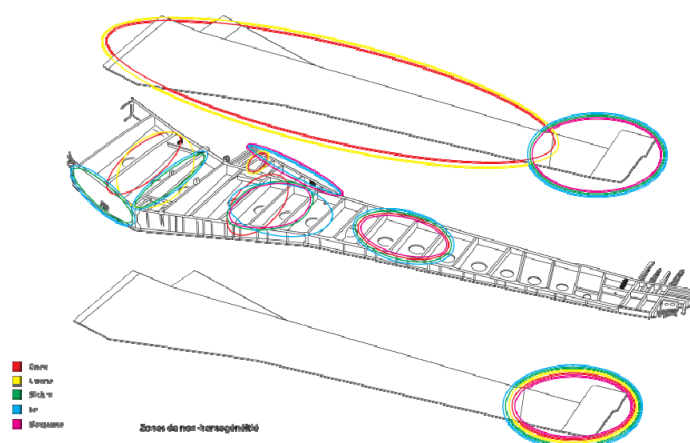


Figure 3.3 - Zone de non-homogénéité.

Grâce à une analyse visuelle, nous pouvons très rapidement déterminer des zones de non-homogénéité locale pour chaque élément allié. En superposant ces différentes zones, nous obtenons une carte, nous permettant de déterminer des zones de découpe, ou des pièces à retirer pour obtenir un mélange final nous convenant. Cette carte est présentée sur la figure 3.3

et en grand format en annexe 5. Le retrait de toutes les pièces sélectionnées nous permettra d'obtenir l'alliage mentionné dans le tableau 3.2. Ce mélange pèse près de 730kg.

Tableau 3.2 - Composition moyenne après retrait des zones non-homogènes.

<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Zn</i>	<i>Zr</i>
88.28%	0,21%	1,52%	0,07%	2,20%	0,03%	0.00%	0,05%	1,99%	0,09%	5,56%	0,00%

Pour rappel, lors de l'inventaire nous avons choisi de caractériser les différents matériaux par leurs compositions moyennes. Mis à part pour le titane, toutes les concentrations permettent de revendre cet alliage comme du 7475. La concentration en titane peut être réduite avec des réactions borée (cf 2.1.1.3).

Nous avons pu montrer qu'il est possible de déterminer des zones permettant de minimiser la dégradation des matériaux. Cependant cette étude comporte quelques approximations. Comme nous avons pu en faire mention, toutes les pièces n'ont pas été caractérisées, et les concentrations ont été représentées à l'échelle des sous-assemblages. Une représentation comme celle-ci est relativement aisée à mettre en place. Cependant une caractérisation exhaustive des éléments dans l'aile serait préférable. Prendre en compte tous les éléments présents à la fin de vie, tels que les tubes hydrauliques, les câbles électriques, la peinture, les apprêts, permettraient de rendre cette étude plus réaliste. Malheureusement, pour les avions arrivant en fin de vie de nos jours, une telle qualité de donnée est inexistante. Nous sommes donc forcés de nous reposer sur des approximations ainsi que sur l'expérience du recyclage des avions précédents. Pour les avions amenés à être recyclés dans les prochaines années, une qualité de données suffisantes pourrait être obtenue afin d'utiliser un modèle permettant d'optimiser le taux de valorisation globale des matériaux lors du recyclage.

3.2.2 Grâce à un modèle mathématique

Comme nous avons pu le montrer, la création de zones homogènes est possible. Cependant et dans le cadre de notre étude, nous n'avons pas eu la capacité de caractériser tous les éléments composant l'aile. Le fuselage n'a également pas été étudié. Dans l'étude de l'aile que nous avons réalisé, nous avons montré que le tri est simple à réaliser. Cependant nous n'avons pas tout caractérisé et les conclusions faites sur l'aile ne sont pas forcément applicable au reste de l'appareil. Afin de permettre l'étude d'ensemble de conception différentes, nous proposons un algorithme permettant de créer des parallélépipèdes rectangle. La conception assistée par ordinateurs nous permettrait de résoudre ce problème d'obtention des données, d'une part avec une modélisation de l'avion en trois dimensions et un recoupage des informations sur les matériaux. La ségrégation des matériaux pré-broyage, et même pré-découpage, serait alors possible. Cela nous permettrait de prendre en compte pour toutes les pièces : leur répartition dans l'espace ainsi que leurs matériaux. Comme nous l'avons précédemment exprimé, il est nécessaire de prendre en compte le marché de l'aluminium de seconde fusion. Ainsi notre processus d'optimisation doit créer des zones permettant soit de satisfaire le marché, soit de créer des zones homogènes d'un point de vue du recyclage. Du fait des réglementations, le recyclage des matériaux est de plus en plus répandu. Aussi le marché de déchets d'aluminium va parvenir à saturation du fait que la consommation ne croît pas à la même vitesse que le recyclage de l'aluminium [46]. Il est donc nécessaire d'obtenir une qualité suffisante pour permettre de réutiliser les alliages dès aujourd'hui, dans des filières déjà existante. Pour cela, le modèle mathématique devra prendre en compte le besoin des clients potentiels pour procéder à la création des zones de découpes.

3.2.2.1 Notations et définitions

Nous avons développé le modèle en prenant compte de la géométrie réelle des pièces. Ainsi dans le cadre d'une aile ou d'un fuselage, on peut voir qu'il existe une certaine similitude dans une direction de l'aile. Cette direction sera définie comme notre axe de référence. Le deuxième axe a été choisi comme celui permettant de créer le plus de zones homogènes possibles. Le troisième axe a été défini de la sorte à avoir un trièdre direct. On peut voir sur la

figure 3.4 l'application de cette définition sur l'aile d'un CRJ200. Le tableau 3.3 regroupe les notations utilisées dans cette partie.

Les vecteurs B_a et $R_{i,j,k}$ doivent être défini dans le même espace vectorielle. On définira par exemple l'espace suivant (Cr, Fe, Mg, Mn, Si, Ti, V, Zn, Zr). On définit i_{max} , j_{max} , k_{max} , comme les indices maximaux des zones. Ils sont définis de la manière suivante :

$$i_{max} = \text{arrondi. sup} \left(\frac{x_{max}}{dx} \right)$$

$$j_{max} = \text{arrondi. sup} \left(\frac{y_{max}}{dy} \right)$$

$$k_{max} = \text{arrondi. sup} \left(\frac{z_{max}}{dz} \right)$$

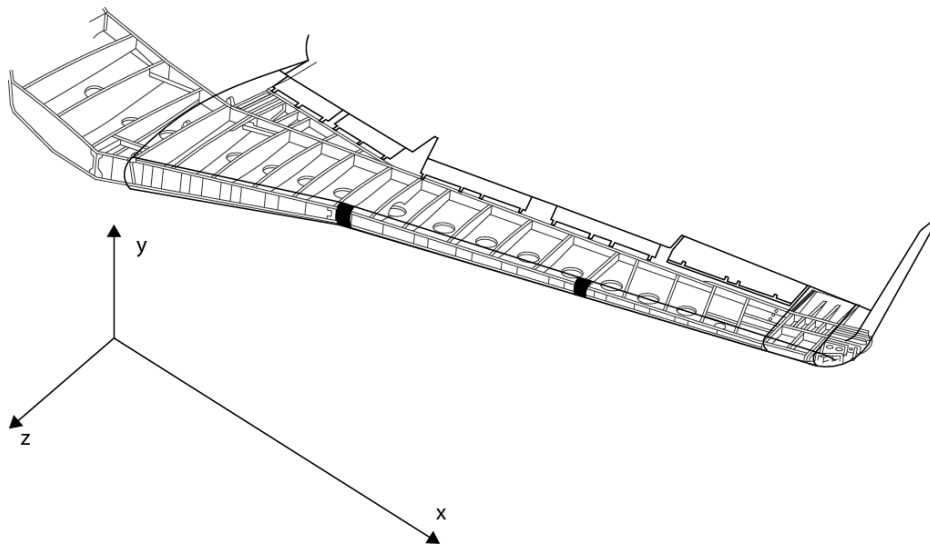


Figure 3.4 - Définition des axes.

Tableau 3.3 - Notations du modèle mathématique.

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unités ou valeur</i>
x, y, z	Coordonnées d'un point selon ses axes respectifs	m
dx	Pas de discrétisation selon l'axe x	m
dy	Pas de discrétisation selon l'axe y	m
dz	Pas de discrétisation selon l'axe z	m
i	Indice de la zone discrétisée selon l'axe x	Sans unité
j	Indice de la zone discrétisée selon l'axe y	Sans unité
k	Indice de la zone discrétisée selon l'axe z	Sans unité
n	Numéro des zones unifiées	Sans unité
a	Numéro des besoins des clients	Sans unité
B_a	Vecteur des concentrations maximales des éléments alliés souhaités dans le besoin du client a	Sans unité (%m)
$R_{i,j,k}$	Vecteur des concentrations des éléments alliés dans la zone i,j,k	Sans unité (%m)
$H_{i,j,k}$	Homogénéité de la zone i,j,k	Sans unité
$Z_{i,j,k}$	Numéro de la zone i,j,k	Sans unité
$M_{i,j,k}$	Masse de matériaux contenue dans la zone i,j,k	kg

3.2.2.2 Algorithme

La création de zones homogènes, c'est-à-dire des zones qui vérifient des besoins clients, se déroule en 4 étapes majeurs : dans un premier temps, on crée des zones selon l'axe x, puis l'axe y, puis l'axe z, enfin en dernier lieu on unifiera les zones contigus possédant les mêmes besoins clients. Afin que cet algorithme soit portable sur différents supports, comme des outils de CAO, l'algorithme a été rédigé sous la forme d'un diagramme. Sur la figure 3.5 on présente la création des zones selon l'axe x, sur la figure 3.6 la découpe selon l'axe y, sur la figure 3.7 la découpe selon l'axe z, et sur la figure 3.8 l'unification des zones. Pour l'axe x, l'algorithme parcourt l'ensemble des x à raison du pas de discrétisation, pour chacune de ces zones de dimension $[dx, y_{\max}, z_{\max}]$ si il existe a pour lequel la concentration moyenne $R_{i,0,0}$ de celle-ci satisfait le vecteur de demande B_a , on définit alors la zone comme homogène, d'homogénéité a. On attribut une homogénéité de -1 dans le cas contraire. Par la suite on découpe toutes les zones non-homogène suivant l'axe y. On y procède de la même manière en considérant une zone plus petite et enfin on applique ce principe selon l'axe z.

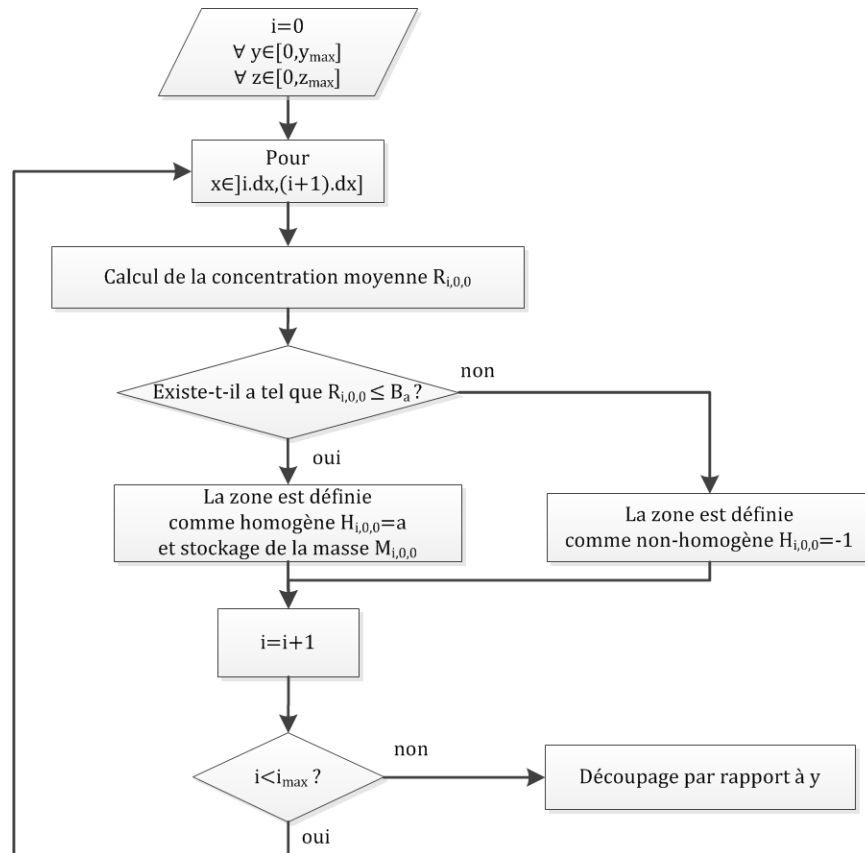


Figure 3.5 - Création des zones selon l'axe x.

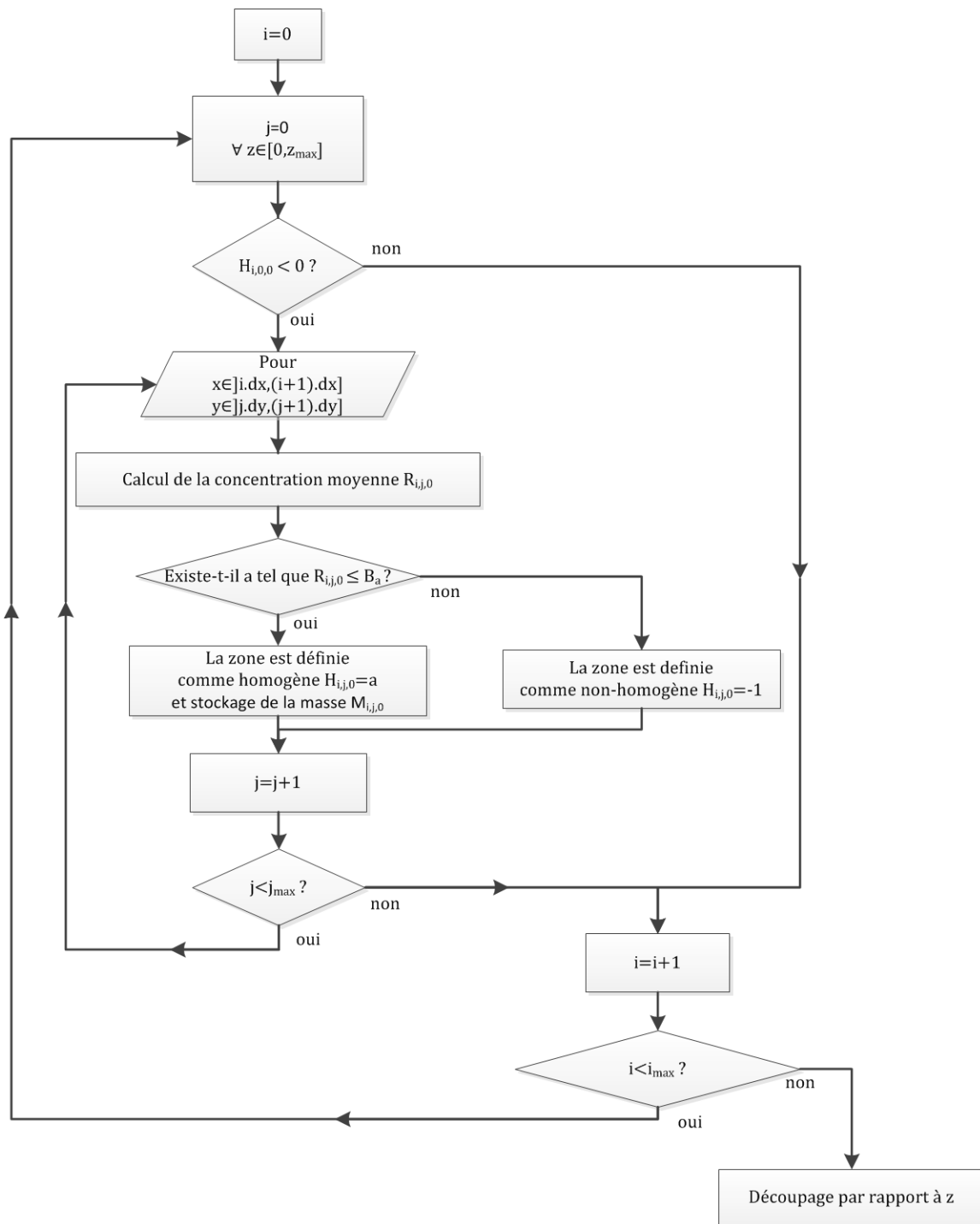


Figure 3.6 - Création des zones selon l'axe y.

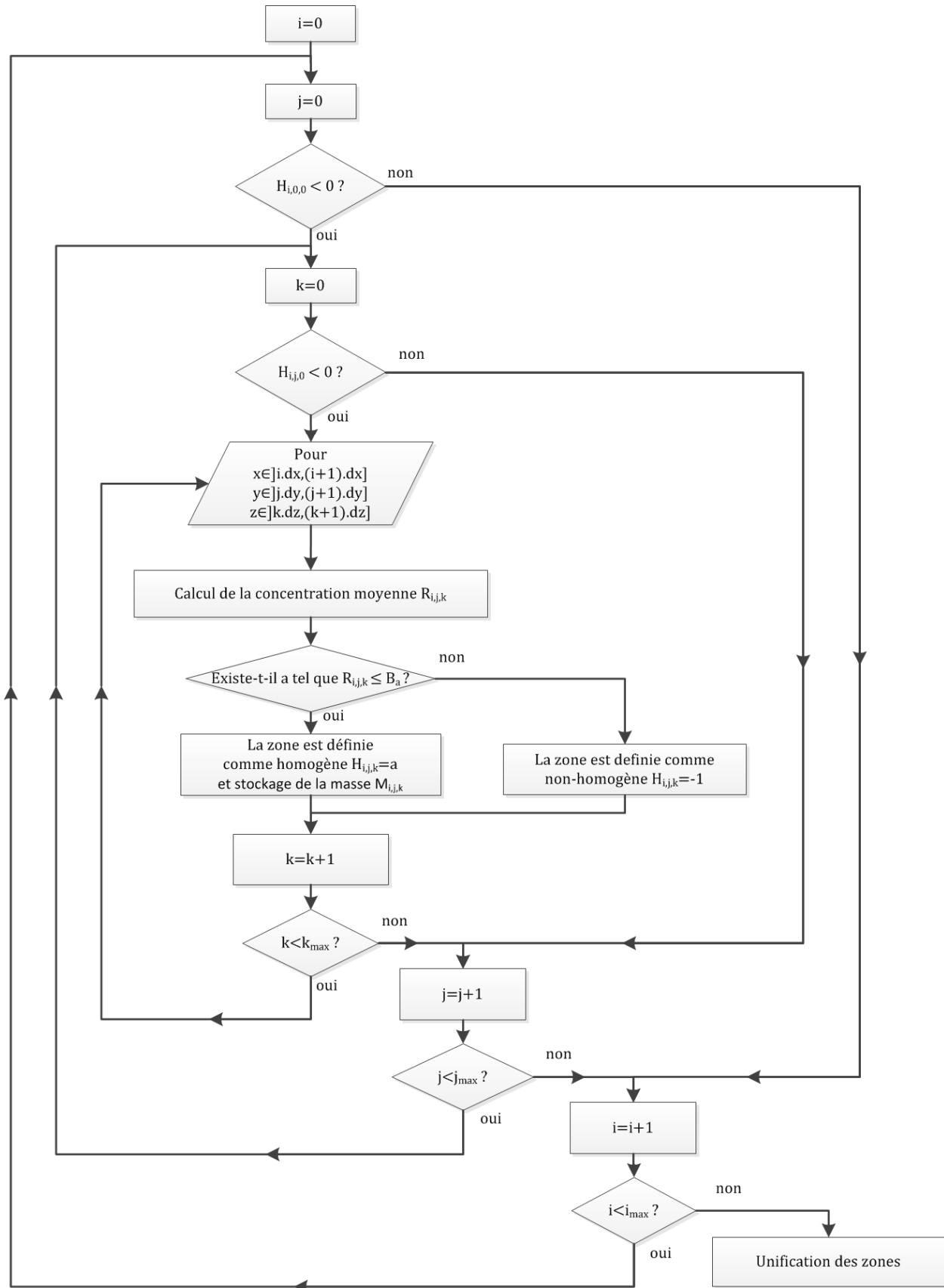


Figure 3.7 - Découpage selon l'axe z.

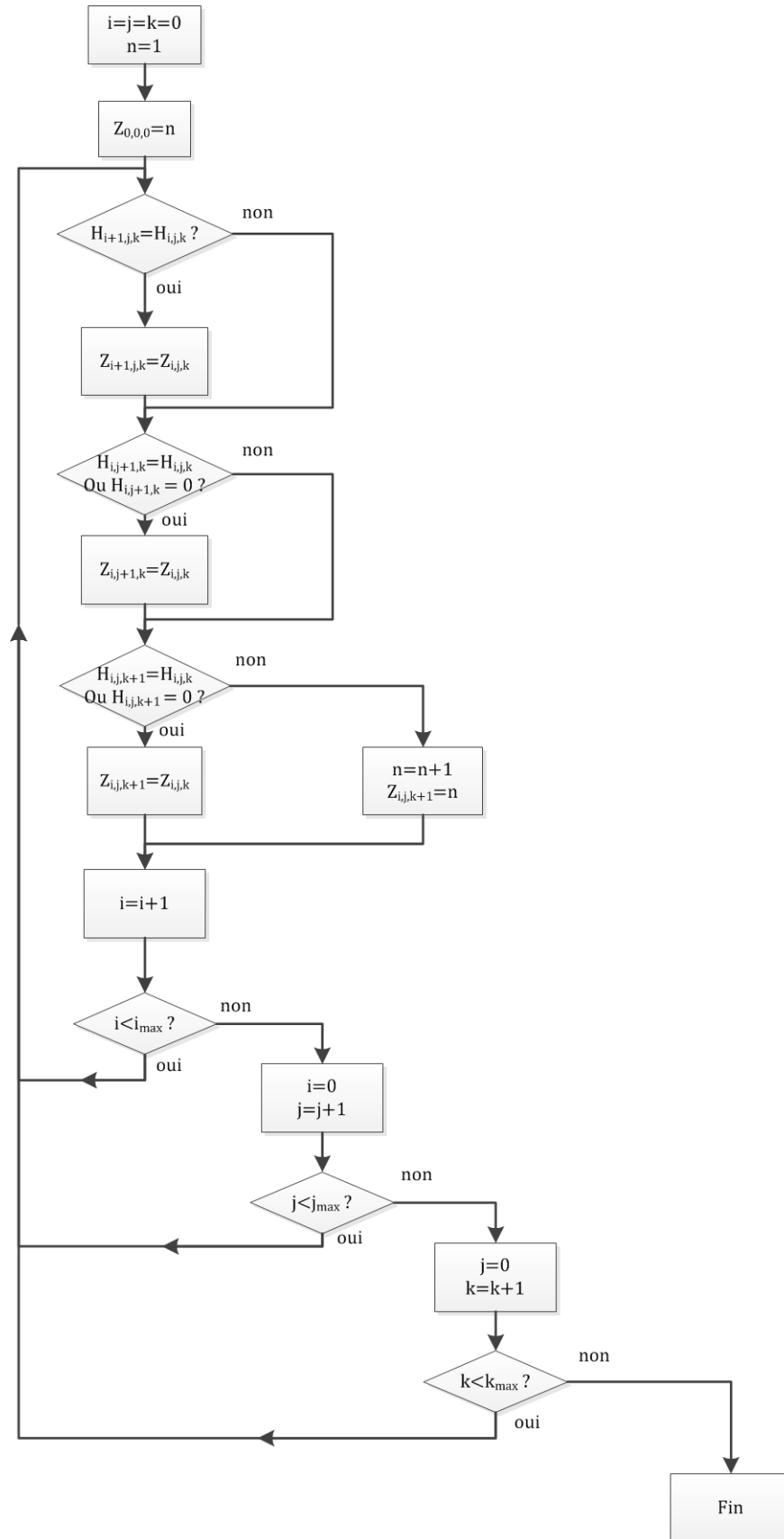


Figure 3.8 – Unification des zones.

3.2.3 Différences et avantages

Grâce à ce modèle mathématique, nous avons la capacité de créer des zones homogènes qui correspondent aux marchés de revente des aluminiums à recycler. La prise en compte des besoins des clients nous permet de ne pas saturer le marché d'un mélange d'alliages, et de maximiser les gains possibles à la revente des matériaux. Cependant, un tel algorithme d'optimisation fonctionne uniquement si la qualité et quantité des données est importantes. Dans un cas optimal, il est nécessaire d'avoir toutes les pièces contenues dans l'avion en fin de vie représentées de manière continue dans l'espace. À l'opposé, le modèle empirique, où la création de zones dépend de l'être humain, nous permet de nous satisfaire d'une quantité de donnée beaucoup plus faible. De plus, ce modèle a l'avantage certain de pouvoir prendre en compte l'expérience obtenue lors du démantèlement d'autres aéronefs similaires dans leur construction.

Si l'on reprend l'exemple étudié précédemment, le modèle mathématique ne pourrait nous donner qu'au mieux une réponse semblable, mais en aucun cas une réponse de meilleure qualité. Dans cet exemple, nous ne connaissons pas la répartition réelle des matériaux dans l'espace. La seule information en notre possession est leur répartition sur la mise en plan ainsi que le centre de gravité des différents assemblages. Le modèle mathématique n'a pas la capacité de mieux traiter cette information. Cependant, l'être humain est aisément capable de mettre en concordance les différentes informations qui lui sont proposées. De plus, grâce à son expérience et ses diverses connaissances, il a la capacité de déterminer une répartition massique dans l'espace à partir de la mise en plan et ceci sans avoir la troisième dimension, ce qui nous manque pour pouvoir appliquer l'algorithme à cet exemple. D'autre part, l'expérience sur des avions similaires ou sur d'autres avions de la même série (ne contenant pas les mêmes systèmes en fin de vie) nous permet de réduire la quantité d'information nécessaire à l'application de cette méthode. L'algorithme peut être exécuté uniquement sur la ou les parties différentes des autres avions mais même pour une pièce supplémentaire celui-ci nécessite d'avoir toutes les informations concernant celle-ci (répartition spatiale, matériaux).

Comme nous l'avons montré, l'entreprise souhaitant recycler de manière optimale les avions en fin de vie est drastiquement limitée par les données qu'elle peut obtenir sur le produit. Il serait intéressant de pouvoir comparer la réponse de ce modèle à un modèle d'optimisation spatiale qui se baserait sur les mêmes données. Cependant, au lieu de découper en zones

élémentaires, il créerait des plans de découpes répartis de manière aléatoire (absence d'un pas de discrétisation), et les déplacerait pour optimiser la concentration interne. Il est cependant nécessaire de rappeler que dans le cas d'un tri pré-broyage, on ne peut connaître la concentration des éléments alliés réelle contenue dans les matériaux. Il est donc plus viable de chercher à maximiser ces concentrations qu'à obtenir des concentrations moyennes souhaitées. Il est toujours plus aisé d'ajouter des éléments purs dans les bains de fusion que de retirer des éléments mélangés à l'aluminium.

3.2.4 Combiner les méthodes de tri

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la qualité de l'alliage d'aluminium recyclé dépend fondamentalement des matériaux en entrée. Dans l'exemple que nous avons pris précédemment, nous avons choisi de ne prendre en compte que certains éléments alliés pour effectuer notre sélection de zones non-homogènes. Cela est dû au fait que ceux-ci sont difficilement séparables et donc ont une influence plus importante sur la valeur finale de l'alliage. C'est pour cela qu'il est nécessaire de voir le tri comme un tout. Il est nécessaire d'effectuer un tri pré-broyage qui concorde avec ses capacités et qui permet de s'affranchir des défauts de la chaîne de tri post-broyage. La combinaison des tris permet donc de maximiser la valeur en sortie du recyclage de la carcasse. Elle permet aussi de réduire les investissements nécessaires à mettre en place pour pouvoir effectuer toutes les séparations nécessaires.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le démantèlement des carcasses d'avions n'est pas une opération à très haute valeur ajoutée. Cependant un traitement faisant preuve de discernement face à la réalité du monde permet de transformer ce poste de dépense en un poste de revenu. Comme le montre Modaresi [46], si on ne considère pas que le mélange des métaux lors du recyclage entraînera la saturation des marchés du recyclage de l'aluminium d'ici quelques années, ce marché sera saturé et personne ne souhaitera acheter des mélanges de matériaux à peu de valeur ajoutée. Ceci diminuera les gains possible à la fin de vie de l'avion, rendant encore plus répulsif un traitement quelconque de la carcasse des avions en fin de vie. Cependant la raréfaction des ressources entraîne une hausse continue de la valeur des aluminiums primaire. Ainsi un traitement non rentable aujourd'hui le sera peut être demain. De plus, si l'économie globale contraint les industries à une utilisation plus globale de l'aluminium de seconde fusion alors celles-ci développerons des technologies et des nouvelles utilisations permettant une meilleure revalorisation des aluminiums recyclé. Ceci étant dit, il ne faut pas considérer cela comme une excuse pour ne pas améliorer dès aujourd'hui le traitement des carcasses d'avions. Dans le cas où, l'on vient à considérer le stockage des carcasses d'avions dans les déserts comme la solution viable, il est nécessaire dans étudier l'impact environnemental local et d'effectuer tous les opérations nécessaire pour rendre les carcasses inertes, notamment le retrait des fluides hydrauliques et du restant d'essence.

C'est dans la perspective de proposer une solution alternative à un traitement en fin de vie sauvage que nous avons réalisé ce travail. Plusieurs compagnies [16] ont déjà commencé à chercher des solutions valorisantes pour les carcasses d'avions, mais les technologies n'ont pas été développées à une échelle de maturité suffisante pour pouvoir traiter tous les avions qui arriveront en fin de vie dans les prochaines décennies. D'autre part, considérer que les marchés de recyclage des matériaux s'adapteront à notre problème de fin de vie est tout à fait utopique : Le volume de matériaux produits par la fin de vie des avions est moins important que celui généré par la filière automobile, mais ceci n'est pas une raison pour ne pas chercher à améliorer nos procédures.

À travers cette maîtrise, nous avons voulu explorer les différentes méthodes qui peuvent nous permettre de trouver une fin de vie valorisante pour les matériaux de structure contenus dans

notre produit. Comme nous l'avons rappelé, le recyclage de l'aluminium permet de réduire à la fois les impacts environnementaux, la dépendance économique envers d'autres pays, mais aussi le coût de production d'un lingot d'aluminium (du fait que la consommation de ressources est beaucoup plus faible).

Dans un premier temps, nous avons montré que le traitement des alliages est possible. En étudiant l'énergie libre de Gibbs, nous avons montré la capacité des traitements génériques à réduire la quantité de certains éléments alliés. Les traitements que nous avons étudiés sont les réactions se déroulant dans le bain de fusion au chlore, au dioxygène, et au bore. Grâce à ces trois réactifs il est possible de réduire la concentration des éléments alliés suivant : le lithium, le magnésium, le nickel, le titane, le vanadium et le zirconium (cf. tableau 2.7 p.35). La concentration de zinc peut être réduite par vaporisation et condensation. Cela nous informe aussi sur les éléments alliés difficiles à faire réagir de manière simple. Il est donc nécessaire de porter notre attention sur ceux-ci. Dans le monde aéronautique, le taux de contamination des alliages[15], notamment par le silicium et le fer, est faible. Le fer pose un problème majeur, car celui-ci est présent de manière abondantes dans certaines pièces, tel des boulons ou des écrous.

Nous avons aussi montré qu'il n'est pas nécessaire de redéfinir toutes les chaînes de traitements des déchets déjà existantes, mais que l'ajout de nouveaux traitements et séparations nous permettrait de mieux trier les déchets, et pas seulement ceux provenant de l'aéronautique. Le LIBS est l'outil de tri le plus prometteur. Cette technique possède un défaut non négligeable dans le monde de l'aéronautique : le laser n'a pas la capacité de traverser une épaisse couche de traitement de surface. Or dans notre cas, toutes les pièces ont reçu un traitement de surface important, que ce soit le dépôt de chrome, le dépôt d'un apprêt ou de peinture lors de la fabrication. Cependant, il existe des moyens de retirer ces divers éléments perturbateurs par l'utilisation de produits chimiques. La projection de glace sèche permet quant à lui de retirer les couches de peinture ou autres éléments collés à la surface de la pièce considérée.

Après avoir étudié le traitement des matériaux suite au broyage, nous avons décidé d'étudier le tri, séparation des matériaux avant cette phase. L'intérêt premier de réaliser le tri avant la phase de broyage est la connaissance de la répartition des matériaux. Cette connaissance peut être aussi bien empirique que provenant des fournisseurs. La qualité et la quantité des

données ainsi que leurs présentations diffèrent de manière importante. Il nous a donc été nécessaire d'étudier les deux possibilités.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons déterminé une méthode permettant de traiter des données empiriques ou une faible quantité de données. Nous avons eu l'occasion d'appliquer cette méthode sur l'aile d'un CRJ200. Dans le cadre d'un stage chez Bombardier, nous avons eu l'occasion de cartographier plus de 80% en masse de l'aile d'un CRJ200. Avec ces données, nous avons eu la capacité de déterminer une méthode reposant sur notre étude métallurgique. Grâce à cette étude, nous avons montré qu'une très grande partie de l'aile était homogène. Seules quelques pièces sont perturbatrices. Elles peuvent avoir une masse importante comme le support du train d'atterrissage, ce qui rend intéressant leur récupération spécifique.

Dans un second temps, nous avons eu l'occasion de développer un algorithme permettant de traiter plus d'information. Celui-ci peut, si la quantité de données est suffisante, fournir une réponse plus précise, et mieux satisfaire notre besoin de tri pré-broyage. Il serait cependant intéressant de comparer la réponse de cet algorithme avec celle d'un modèle d'optimisation spatiale.

Dans le futur, il sera intéressant de prendre en compte les systèmes restants dans l'avion au moment du broyage, ainsi que la quantité et la composition des revêtements présents. Il serait aussi intéressant de réaliser des essais sur la capacité réelle du LIBS à trier des éléments provenant de l'aéronautique ainsi que l'effet de la projection de glace sèche sur celle-ci.

En d'autre terme, à travers ce travail, nous avons eu l'occasion de montrer qu'il existe une alternative économiquement viable au traitement actuellement utilisé. Proposer une alternative viable permet aussi de rendre plus attrayant le démantèlement des avions en fin de vie, et par conséquent de réduire le marché illégal de pièces d'occasion. La réduction de ce marché est importante car il ne respecte pas les différentes réglementations internationales sur le traitement et la re-certification des pièces. Ce qui influe directement sur la sécurité en vol des aéronefs. De plus en améliorant le traitement en fin de vie des avions, nous réduisons leurs impacts sur l'environnement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AIRBUS S.A.S., "PAMELA - Training Kit", Rapport technique 2008.
- [2] LA BANQUE MONDIALE. (13-décembre-2012). *Inflation, prix à la consommation (% annuel)*. Disponible: <http://donnees.banquemondiale.org/indicateur/FP.CPI.TOTL.ZG>
- [3] DAS, S., YIN, W., "The worldwide aluminum economy: The current state of the industry", *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 59,n° 11, pp. 57-63, 2007.
- [4] GREEN, J. A. S., *Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability*, Materials Park, Ohio : ASM International ed., 2007.
- [5] MONTGINOUL, M., "La consommation d'eau des ménages en France : Etat des lieux", Cemagref & Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg, http://www.eaufrance.fr/spip.php?rubrique187&id_article=468Rapport technique 2012-04-02 2002.
- [6] UNIVERSITÉ SHERBROOKE. (2011, 2012-04-02). *Consommation d'électricité (kWh par personne)*. Disponible: <http://perspective.usherbrooke.ca/bilan/servlet/BMTendanceStatPays?langue=fr&codePays=CAN&codeStat=EG.USE.ELEC.KH.PC&codeStat2=x>
- [7] VEHICLE TYPE APPORVAL. (2012-04-02). *Car fuel data, CO2 and vehicle tax tools - Mazda 3 3009 2l 5 portes*. Disponible: <http://carfueldata.direct.gov.uk/search-new-or-used-cars.aspx>
- [8] STATISTIQUE CANADA, "Waste Management Industry Survey : Business and government Sectors", Ministère de l'industrie, Canada 1701-5677, Rapport technique Decembre 2010.
- [9] DUCKER WORLDWIDE, "EAA Aluminium penetration in cars", Rapport technique 2012. Disponible: http://www.alueurope.eu/wp-content/uploads/2012/04/EAA-Aluminium-Penetration-in-cars_Final-Report-Public-version.pdf
- [10] VAN HEERDEN, D.-J., CURRAN, R., "Value extraction from End of Life aircraft", dans *Encyclopedia of Aerospace Engineering*, R. blockley and W. Shyy, Éd.s., éd: John Wiley and sons, Ltd, 2010.
- [11] PR NEWSWIRE. (2012, 2012-04-02). End of life military planes to be auctioned as scrap metal by government liquidation. Disponible: <http://www.marketwatch.com/story/end-of-life-military-planes-to-be-auctioned-as-scrap-metal-by-government-liquidation-2012-03-13>
- [12] VAN OOSTDAM, J. C., *et al.*, "Canadian perspectives on aluminum", *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 12,n° 1, pp. 71-74, 1990.
- [13] GOURIER-FRÉRY, C., *et al.*, "Aluminium :Quels risques pour la santé ?", Synthèse des études épidémiologiques, volet épidémiologique de l'expertise collective InVS-Afssa-AfssapsRapport technique 2003. Disponible: http://www.invs.sante.fr/publications/2003/aluminium_2003/rapport_alu.pdf

- [14] DAS, S. K., KAUFMAN, J. G., "Recycling aluminum aerospace alloys", dans *Light Metals 2007, 25 Feb.-1 March 2007*, Warrendale, PA, USA, 2007, pp. 1161-5.
- [15] DAS, S. K., "Emerging trends in aluminum recycling: Reasons and responses", dans *Light Metals 2006 Vol 4: Cast Shop Technology and Recycling - Aluminum*, T. J. Galloway, Éd., éd Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2006, pp. 911-916.
- [16] LATRÉMOUILLE-VIAU, J., "Traitement en fin de vies des avions et valorisation de l'aluminium", Maitrise, Génie Industriel, Université de Montréal, 2009.
- [17] DAS, S., "Aluminum recycling in a carbon constrained world: Observations and opportunities", *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 63,n° 8, pp. 137-140, 2011.
- [18] DAS, S., *et al.*, "The development of recycle-friendly automotive aluminum alloys", *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 59,n° 11, pp. 47-51, 2007.
- [19] DAS, S., *et al.*, "Aluminum recycling - An integrated, industrywide approach", *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 62,n° 2, pp. 23-26, 2010.
- [20] GESING, A. J., *et al.*, "Advanced Industrial Technologies for Aluminium Scrap Sorting", présenté à Aluminium-21/Recycling, St.Petersburg, 2010.
- [21] GESING, A. J., WOLANSKI, R., "Recycling light metals from end-of-life vehicle", *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 53,n° 11, pp. 21-23, 2001.
- [22] CUI, J., ROVEN, H. J., "Recycling of automotive aluminum", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20,n° 11, pp. 2057-2063, 2010.
- [23] SCHLESINGER, M. E., *Aluminum Recycling*, CRC Press, Florida : Boca Raton ed., 2007.
- [24] HERBULOT, F., "Récupération et recyclage de l'aluminium : fusion et mise en forme", dans *Élaboration et recyclage des métaux* vol. M2347, éd. Paris: Techniques de l'ingénieur, 2001, pp. 1-20.
- [25] HESS, J. B., "Physical metallurgy of recycling wrought aluminum alloys", *Metallurgical Transactions A*, vol. 14,n° 2, pp. 323-327, 1983/02/01 1983.
- [26] ROGER, D., "Aluminium et alliages d'aluminium corroyés : propriétés métalliques", *Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages, matériaux magnétiques et multimatériaux*, vol. base documentaire : TIB357DUO,n° ref. article : m4381992.
- [27] ROGER, D., "Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés", *Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages, matériaux magnétiques et multimatériaux*, ref. article : m4401992.
- [28] HERBULOT, F., "Récupération et recyclage de l'aluminium : matière première", dans *Élaboration et recyclage des métaux* vol. M2346-1, éd. Paris: Techniques de l'ingénieur, 2001, pp. 1-17.
- [29] MICHEL, A. P. M., "Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65,n° 3, pp. 185-191, 2010.

- [30] CRAVETCHI, I. V., *et al.*, "Scanning microanalysis of Al alloys by laser-induced breakdown spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59,n° 9, pp. 1439-1450, 2004.
- [31] CRAVETCHI, I. V., *et al.*, "Spectrochemical Microanalysis of Aluminum Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Identification of Precipitates", *Appl. Opt.*, vol. 42,n° 30, pp. 6138-6147, 2003.
- [32] GESING, A. J., "Elemental analysis and chemical-composition-based material separation and blending", présenté à Annual Meeting and Exhibition (TMS), 2007.
- [33] WERHEIT, P., *et al.*, "Fast single piece identification with a 3D scanning LIBS for aluminium cast and wrought alloys recycling", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26,n° 11, pp. 2166-2174, 2011.
- [34] SOMMER, E. J., *et al.*, "Method and apparatus for sorting materials according to relative composition", US Patent US 7,848,484 B2, 29 Juin 2009.
- [35] KUBASCHEWSKI, O., *et al.*, *Materials thermochemistry*, 6th ed. Oxford [Angleterre] Pergamon Press, 1993.
- [36] KUBASCHEWSKI, O., EVANS, E., *La termochimie en métallurgie*. Paris: Gauthier-Villars, 1964.
- [37] HERBULOT, F., "Récupération et recyclage de l'aluminium : stratégies", dans *Élaboration et recyclage des métaux* vol. M2345-1, éd. Paris: Techniques de l'ingénieur, 2001, pp. 1-15.
- [38] R.B.C. CAYLESS, "Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum and Aluminum Alloys, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials", dans *ASM Handbook*, vol. Vol 2, ASM International, éd, 1990, pp. p 15-28.
- [39] BRGM - SERVICE DES RESSOURCES MINÉRALES. (2011, 26-08-2011). *Le gallium*. Disponible: <http://www.mineralinfo.org/Substance/Gallium/GaDCE.pdf>
- [40] GESING, A. J., HARBECK, H., "Particle sorting of light-metal alloys and expanded use of manufacturing scrap in automotive and aerospace markets", présenté à Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 2008.
- [41] SPUR, G., *et al.*, "Dry-ice blasting for cleaning: process, optimization and application", *Wear*, vol. 233–235,n° 0, pp. 402-411, 1999.
- [42] UHLMANN, E., *et al.*, "Dry Ice Blasting – Energy-Efficiency and New Fields of Application Engineering Against Fracture", S. Pantelakis and C. Rodopoulos, Éd., éd: Springer Netherlands, 2009, pp. 399-409.
- [43] WIGFALL, T., "Device for capturing material during dry ice blasting", Europe Patent, 06-04-2001, 2011.
- [44] GESING, A. J., "Method of sorting pieces of materials", United States Patent US 5,813,543, 29 Sept. 1998.
- [45] GRZEGORZEK, M., *et al.*, "Automatic sorting of alluminium alloys based on spectroscopy measures", dans *ÖAGM/AAPR Workshop 2011*, 2011.

- [46] MODARESI, R., MÜLLER, D. B., "The Role of Automobiles for the Future of Aluminum Recycling", *Environmental Science & Technology*, vol. 46,nº 16, pp. 8587-8594, 2012/08/21 2012.

	T _{min} °K	T _{max} °K	etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))			
							Constante	x.T	x.T ²	x.T ³
O ₂	298	900	g	-	2,050E+02		2,226E+01	2,048E-02	-8,040E-06	1,535E+05
	900	3700	g				3,356E+01	2,470E-03	-1,002E-07	-1,080E+06
Al	298	700	s	-	2,830E+01		2,437E+01	3,769E-03	5,266E-06	-1,482E+05
	700	933	s				3,858E+01	-3,706E-02	3,459E-05	-1,482E+05
	933	2900	l				3,175E+01			
Cu	298	1358	s	-	3,315E+01		2,411E+01	5,314E-03	-7,753E-07	-1,050E+05
Si	298	1687	s	-	1,881E+01		2,283E+01	3,826E-03	2,131E-08	-3,533E+05
Fe	298	1185	s	-	2,728E+01		2,351E+01	8,795E-03	3,536E-07	-1,547E+05
	1185	1668	s			1,013E+03	2,466E+01	7,515E-03	3,536E-07	-1,547E+05
Mn	298	980	s	-	3,222E+01		2,346E+01	1,470E-02		-1,397E+05
	980	1360	s			2,254E+03	2,488E+01	1,167E-02		-1,405E+05
Mg	298	923	s		3,267E+01		2,618E+01	-9,716E-04	8,362E-06	-1,579E+05
	923	3000	l			8,477E+03	3,431E+01			
Cr	298	2180	s	-	2,354E+01		2,691E+01	-3,789E-03	8,863E-06	-2,785E+05
Ni	298	1728	s	-	2,980E+01		2,210E+01	9,681E-03		
Zn	298	693	s	-	4,163E+01		2,370E+01	3,424E-03	7,590E-06	
	693	1700	l			7,322E+03	3,138E+01			
Zr	298	1139	s	-	3,918E+01		2,416E+01	8,756E-03		-6,994E+04
	1139	2128	s			4,103E+03	2,561E+01	6,802E-04	5,837E-08	-5,047E+04
Ti	298	900	s	-	3,072E+01		2,399E+01	9,556E-03	-6,403E-07	-1,453E+05
	900	1155	s				2,399E+01	8,407E-03	5,453E-07	-8,536E+04
	1155	1941	s			4,170E+03	2,238E+01	-2,434E-03	5,072E-06	4,006E+06

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} °K	T _{max} °K	etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))			
							Constante	x.T	x.T ²	x.T ³
Li	298	454	s	-	2,912E+01		3,894E+01	-7,093E-02	1,192E-04	-3,200E+05
	454	3000	l			3,000E+03	3,123E+01	-5,266E-03	2,628E-06	2,048E+05
B	298	1100	s	-	5,900E+00		1,566E+01	1,373E-02	-3,713E-06	-7,417E+05
	1100	2348	s				2,660E+01	1,596E-03	1,534E-07	-3,497E+06
Cl	298	800	g	1,213E+05	1,651E+02		2,369E+01	1,000E-05	-1,412E-06	-1,540E+05
	800	3400	g				2,263E+01	-9,689E-04	1,415E-07	3,847E+05
Ga	298	303	s	-	4,072E+01		1,082E+02	-4,543E-01	7,115E-04	-8,799E+05
	303	4000	l			5,589E+03	2,607E+01	-3,012E-04	2,410E-07	2,367E+05
V	298	790	s	-	3,089E+01		2,413E+01	6,196E-03	-7,305E-07	-1,389E+05
	790	2183	s				2,590E+01	-1,250E-04	4,080E-06	
Al ₂ O ₃	298	600	s	-1,676E+06	5,094E+01		6,748E+01	1,349E-01	-8,523E-05	-1,878E+06
	600	1500	s				1,163E+02	1,445E-02	-1,671E-06	-4,241E+06
CuO	298	1500	s	-1,558E+05	4,274E+01		4,859E+01	7,198E-03	9,500E-10	-7,500E+05
	298	1517	s	-1,706E+05	9,255E+01		6,455E+01	1,758E-02	-7,100E-10	-6,394E+05
SiO	298	800	g	-9,884E+04	2,115E+02		2,381E+01	2,175E-02	-1,004E-05	4,351E+04
	800	4100	g				3,703E+01	2,959E-04	1,431E-08	-1,551E+06
SiO ₂	298	848	s	-9,093E+05	4,277E+01		6,829E+01	2,590E-03		-2,183E+06
	848	1800	s				5,843E+01	1,032E-02	1,484E-09	1,902E+05
Si ₂ O ₂	298	1000	g	-4,105E+05	2,716E+02		7,549E+01	1,270E-02	-5,885E-06	-1,032E+06
	1000	6000	g				8,309E+01	2,059E-05	-2,059E-09	-1,843E+06
FeO	298	1644	s	-2,630E+05	6,008E+01		4,879E+01	8,370E-03		-2,800E+05
	298	700	g	7,256E+04	2,663E+02		3,757E+01	3,790E-02	-2,017E-05	-4,119E+05
FeO ₂	700	6000	g				5,780E+01	1,566E-04	-1,546E-08	-2,223E+06

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} °K	T _{max} °K	etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))			
							Constante	x·T	x·T ²	x·T ³
Fe ₂ O ₃	298	500	s	-8,080E+05	8,740E+01		8,051E+01	1,539E-01	-8,251E-05	-1,360E+06
	500	700	s				2,800E+02	-3,299E-01	2,465E-04	-1,133E+07
	700	955	s				6,265E+02	-9,483E-01	5,565E-04	-4,341E+07
	955	1100	s				-1,367E+04	1,650E+01	-5,537E-03	2,850E+09
	1100	1812	s				1,508E+02	-1,817E-02	9,994E-06	-2,188E+05
Fe ₃ O ₄	298	900	s	-1,109E+06	1,509E+02		9,155E+01	2,020E-01		
	900	1870	s				2,134E+02			
MnO	298	2058	s	-3,849E+05	5,983E+01		4,648E+01	8,117E-03		-3,682E+05
MnO ₂	298	800	s	-5,201E+05	5,305E+01		6,945E+01	1,021E-02		-1,623E+06
	700	2000	l				6,369E+01	-9,929E-03	4,683E-06	-2,846E+06
Mn ₂ O ₃	298	1350	s	-9,569E+05	1,105E+02		1,035E+02	3,506E-02		-1,351E+06
Mn ₂ O ₇	298	1000	l	-7,280E+05	3,000E+02		2,700E+02			
Mn ₃ O ₄	298	1445	s	-1,387E+06	1,540E+02		2,100E+02			
MgO	298	1700	s	-6,016E+05	2,695E+01		4,749E+01	4,645E-03	-2,668E-07	-1,034E+06
CrO	298	900	g	1,862E+05	2,385E+02		3,029E+01	1,214E-02	-5,538E-06	-7,053E+04
	900	4000	g				3,975E+01	-2,400E-03	9,151E-07	-1,366E+06
CrO ₂	298	700	g	-1,080E+05	2,655E+02		3,630E+01	3,987E-02	-2,105E-05	-3,870E+05
	700	3400	g				5,635E+01	6,686E-04	3,640E-07	-1,912E+06
CrO ₃	298	700	g	-6,328E+05	2,775E+02		5,647E+01	4,921E-02	-2,628E-05	-7,561E+05
	700	4200	g				8,123E+01	9,215E-04	6,082E-08	-2,648E+06
CrO ₃	298	470	s	-5,812E+05	6,318E+01		7,176E+01	8,786E-02		-1,674E+06
	470	600	l			1,426E+04	1,172E+02			
	600	700	g				5,285E+01	5,518E-02	-2,919E-05	-7,168E+05
	700	4000	g				8,254E+01	1,596E-04	1,130E-08	-3,405E+06

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} T _{max}		etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))			
	°K	°K					Constante	x.T	x.T ²	x.T ³
Cr ₂ O	298	800	g	2,744E+05	2,950E+02		4,567E+01	2,184E-02	-1,095E-05	-3,904E+05
	800	6000	g				5,799E+01	8,489E-05	-8,844E-09	-1,623E+06
Cr ₂ O ₂	298	700	g	-9,327E+04	3,055E+02		5,643E+01	4,980E-02	-2,680E-05	-8,509E+05
	700	6000	g				8,265E+01	2,077E-04	-2,219E-08	-3,117E+06
Cr ₂ O ₃	298	306	s	-1,141E+06	8,110E+01		-4,017E+02	1,475E+00		7,295E+06
	306	310	s				1,183E+03	-3,452E+00		
	310	400	s				-1,843E+03	6,460E+00	-5,868E-03	4,977E+07
	400	2705	s				1,344E+02	-1,262E-02	8,438E-06	-2,840E+06
	298	600	g	-6,694E+04	1,991E+02		2,916E+01	1,867E-02	-1,167E-05	-1,189E+05
LiO ⁻	600	1400	g				3,650E+01	1,562E-03	-3,177E-07	-5,358E+05
	298	1100	g	7,291E+04	2,110E+02		2,949E+01	1,463E-02	-5,399E-06	-9,490E+04
LiO	1100	4100	g				4,203E+01	-1,378E-03	4,186E-07	-2,476E+06
Li ₂ O	298	1726	s	-5,979E+05	3,761E+01		7,667E+01	-1,363E-02	2,756E-05	-1,862E+06
	298	900	g	4,391E+05	2,424E+02		5,150E+01	1,822E-02	-8,714E-06	-4,265E+05
Li ₂ O ⁺	900	6000	g				6,222E+01	5,296E-05	-5,400E-09	-1,580E+06
	298	700	g	-2,794E+05	2,585E+02		5,716E+01	4,875E-02	-2,635E-05	-8,854E+05
Li ₂ O ₂	700	6000	g				8,269E+01	1,902E-04	-2,035E-08	-3,064E+06
	298	500	s	-1,189E+06	5,335E+01		-4,760E+00	3,409E+01	-3,067E-04	-1,621E+05
LiAlO ₂	500	1883	s				9,238E+01	1,213E-02	1,036E-09	-2,510E+06
	298	2230	s	-2,397E+05	3,807E+01		4,989E+01	5,950E-03		-1,178E+06
NiO	298	2250	s	-3,505E+05	4,316E+01		4,758E+01	3,903E-03	1,279E-06	-7,504E+05
	298	500	g	8,389E+04	2,281E+02		-2,199E+01	2,143E-01	-1,690E-04	6,667E+05
ZrO	500	1100	g				9,338E+01	-6,665E-02	2,285E-05	-5,053E+06
	1100	4100	g				3,746E+01	-1,833E-04	4,203E-07	6,984E+06

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} °K		T _{max} °K	etat	ΔH°_{298} J/mol	S°_{298} J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))			
								Constante	x.T	x.T ²	x.T ³
ZrO ⁺	298	1100	g		7,206E+05	2,368E+02		3,109E+01	9,852E-03	-4,207E-06	-1,739E+04
	1100	3300	g					3,628E+01	2,366E-04	3,567E-07	-1,508E+05
ZrO ₂	298	1445	s		-1,100E+06	5,039E+01		6,833E+01	9,083E-03	-1,035E-09	-1,344E+06
TiO	298	2500	s		-5,397E+05	3,477E+01		4,199E+01	1,780E-02	-6,582E-08	-6,540E+05
TiO ⁺	298	800	g		6,860E+05	2,297E+02		2,641E+01	1,861E-02	-8,934E-06	-2,036E+04
	800	3200	g					3,829E+01	-1,470E-03	7,218E-07	-1,300E+06
TiO ₂	298	2185	s		-9,440E+05	5,062E+01		6,320E+01	1,182E-02	-1,952E-10	-1,035E+06
Ti ₂ O ₃	298	470	s		-1,521E+06	7,725E+01		3,039E+01	1,999E-01	3,560E-05	2,356E+05
	470	2115	s				1,138E+03	1,477E+02	3,474E-03	9,203E-10	-4,791E+06
Ti ₃ O ₅	298	450	s		-2,459E+06	1,294E+02		-2,391E+01	8,403E-01	-8,084E-04	
	450	900	s				1,176E+04	1,748E+02	3,365E-02		
	900	1200	s					-8,824E+02	1,362E+00	-4,660E-04	1,940E+08
Ti ₄ O ₇	298	500	s		-3,405E+06	1,987E+02		1,030E+02	5,274E-01	-4,095E-04	-1,366E+06
	500	1000	s					2,670E+02	4,935E-02	-1,426E-05	-7,321E+06
	1000	1950	s					2,888E+02	1,702E-02	-6,712E-07	-1,034E+07
AlCl ₂	298	1500	s		-2,409E+05	2,903E+02		5,634E+01	2,460E-03	-8,675E-07	-4,847E+05
AlCl ₃	298	466	s		-7,056E+05	1,093E+02		6,493E+01	8,787E-02		
	466	2000	l				3,535E+04	1,255E+02			
Cl ₂	298	1500	g			2,230E+02		3,625E+01	1,913E-03	-4,635E-07	-2,527E+05
ClZr	298	1000	g		2,677E+05	2,536E+02		3,305E+01	1,183E-02	-1,600E-06	1,596E+05
	1000	2500	g					4,099E+01	6,574E-03	-1,405E-06	-2,717E+06
Cl ₂ Zr	298	995	s		-5,000E+05	1,100E+02		6,805E+01	1,994E-02	-8,767E-09	2,063E+02
	995	2000	l				2,700E+04	1,000E+02	2,475E-16	-7,893E-20	1,925E-08
Cl ₃ Zr	298	900	s		-7,553E+05	1,375E+02		9,908E+01	1,555E-02	9,003E-10	-9,643E+05
	900	2000	l				3,000E+04	1,200E+02	7,110E-18	-2,506E-20	-4,306E-08

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} °K		T _{max} °K	etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))				
								Constante	x·T	x·T ²	x·T ⁻²	x·T ⁻³
Cl ₄ Zr	298	710	s		-9,798E+05	1,809E+02		1,274E+02	8,535E-03	1,417E-08	-1,169E+06	
	710	800	l				2,900E+04	1,450E+02				
	800	3400	g					1,075E+02	4,527E-04	-8,162E-08	-8,395E+05	
ClIi	298	883	s		-4,083E+05	5,930E+01		4,470E+01	1,793E-02	1,863E-06	-1,945E+05	
	883	2000	l				1,983E+04	7,331E+01	-9,430E-03		3,307E+04	
Cl ₂ Li ₂	298	1000	g		-5,985E+05	2,887E+02		8,004E+01	5,441E-03	-2,642E-06	-8,202E+05	
	1000	6000	g					8,313E+01	6,108E-06	-5,962E-10	-1,113E+06	
Cl ₃ Li ₃	298	1600	g		-9,761E+05	3,677E+02		1,295E+02	4,541E-03	-1,528E-06	-1,355E+06	
	298	685	s		-1,370E+05	8,774E+01		3,819E+01	3,836E-02	-2,959E-08	2,601E+05	
ClCu	685	696	s				6,500E+03	7,900E+01				
	696	1200	l				7,080E+03	4,107E+01	-2,302E-03	6,844E-06	1,014E+07	
	1200	1400	l					4,920E+01	5,000E-03		-2,000E+01	
Cl ₂ Cu	298	675	s		-2,179E+05	1,081E+02		7,889E+01	5,740E-03	-7,910E-09	-7,749E+05	
	675	871	s				7,000E+02	8,240E+01	-1,700E-06	7,700E-10	-1,100E+02	
	871	3000	l				1,500E+04	1,000E+02				
Cl ₂ Cu ₂	298	6000	g		-4,010E+04	3,397E+02		8,308E+01	2,880E-05	-3,130E-09	-3,386E+05	
Cl ₄ Cu ₂	298	3900	g		-2,223E+05	4,089E+02		1,325E+02	3,683E-04	-5,894E-08	-1,072E+06	
Cl ₃ Cu ₃	298	1200	g		-2,586E+05	4,294E+02		1,318E+02	1,933E-03	-8,276E-07	-6,868E+05	
	1200	3600	g					1,330E+02	-4,590E-06	4,988E-10	-8,354E+05	
Cl ₄ Cu ₄	298	6000	g		-3,891E+05	5,181E+02		1,827E+02	1,062E-04	-1,153E-08	-9,441E+05	
Cl ₅ Cu ₅	298	6000	g		-4,943E+05	6,055E+02		2,325E+02	1,681E-04	-2,012E-08	-1,341E+06	
ClSi	298	2900	g		1,424E+05	2,377E+02		3,718E+01	5,253E-04	2,507E-08	-1,411E+05	
Cl ₂ Si	298	1500	g		-1,631E+05	2,815E+02		5,642E+01	2,357E-03	-8,329E-07	-5,154E+05	

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} °K	T _{max} °K	etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))			
							Constante	x.T	x.T ²	x.T ⁻²
Cl ₃ Si	298	1200	g	-3,363E+05	3,165E+02		7,856E+01	6,930E-03	-2,870E-06	-8,742E+05
	1200	6000	g				8,312E+01	8,106E-06	-7,798E-10	-1,437E+06
Cl ₄ Si	298	500	l	-6,925E+05	2,397E+02		1,453E+02			
	500	1100	g				1,002E+02	1,241E-02	-5,426E-06	-1,162E+06
	1100	6000	g				1,080E+02	1,790E-05	-1,743E-09	-2,066E+06
	298	500	g	1,919E+05	2,531E+02		4,782E+01	-2,603E-02	2,667E-05	-1,042E+05
ClFe	500	1100	g				2,813E+01	2,376E-02	-8,505E-06	7,935E+05
	1100	3800	g				5,038E+01	-2,624E-03	3,788E-07	-4,017E+06
Cl ₂ Fe	298	950	s	-3,413E+05	1,181E+02		8,967E+01	-1,664E-02	1,567E-05	-8,442E+05
	950	3000	l			4,283E+04	1,020E+02			
Cl ₃ Fe	298	581	s	-3,960E+05	1,478E+02		6,258E+02	-1,768E+00	1,705E-03	-1,362E+07
	581	2000	l			4,000E+04	1,300E+02			
Cl ₄ Fe ₂	298	5000	g	-4,507E+05	4,394E+02		1,326E+02	2,099E-04	-2,688E-08	-9,259E+05
Cl ₆ Fe ₂	298	1400	g	-6,544E+05	5,370E+02		1,820E+02	1,247E-03	-4,721E-07	-7,728E+05
ClMn	298	1800	g	1,198E+04	2,537E+02		3,707E+01	2,936E-04	7,554E-07	-1,489E+05
Cl ₂ Mn	298	923	s	-4,820E+05	1,182E+02		7,548E+01	1,322E-02		-5,732E+05
	923	1400	l			3,766E+04	9,456E+01			
Cl ₃ Mn	298	4000	g	-2,955E+05	3,537E+02		8,277E+01	2,389E-04	-3,729E-08	-5,980E+05
Cl ₄ Mn	298	1500	g	-2,905E+05	3,793E+02		1,064E+02	1,327E-03	2,267E-08	-9,299E+05
Cl ₄ Mn ₂	298	6000	g	-6,904E+05	4,413E+02		1,328E+02	1,330E-04	-1,593E-08	-8,663E+05
ClMg	298	2500	g	-5,471E+04	2,333E+02		3,715E+01	6,363E-04	6,104E-08	-2,254E+05
Cl ₂ Mg	298	987	s	-6,443E+05	8,962E+01		7,565E+01	9,980E-03	-3,199E-09	-6,439E+05
	987	2900	l			4,310E+04	8,814E+01	9,374E-07	-1,044E-10	5,921E+06
Cl ₄ Mg ₂	298	1000	g	-9,544E+05	4,188E+02		1,304E+02	4,547E-03	-2,202E-06	-7,086E+05
	1000	6000	g				1,330E+02	5,970E-06	-6,082E-10	-9,552E+05

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} °K		T _{max} °K	etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))			
								Constante	x·T	x·T ²	x·T ³
ClCr	298	2100	g		1,555E+05	2,581E+02		3,770E+01	-2,779E-04	4,120E-07	-1,863E+05
	298	1097	s		-3,954E+05	1,153E+02		7,465E+01	1,824E-02	-9,503E-10	-7,930E+05
	1097	4000	l				4,500E+04	1,000E+02	-2,194E-16	3,350E-20	-1,885E-07
Cl ₃ Cr	298	1100	s		-5,700E+05	1,229E+02		8,492E+01	3,207E-02	2,632E-10	-2,381E+05
	1100	2500	l				6,000E+04	1,300E+02	-4,420E-16	9,574E-20	-2,755E-07
Cl ₄ Cr	298	1500	g		-4,400E+05	3,644E+02		1,062E+02	1,693E-03	-1,697E-07	-9,561E+05
Cl ₅ Cr	298	1000	g		-4,471E+05	3,960E+02		1,346E+02	5,967E-03	-4,961E-06	-1,528E+06
	1000	6000	g					1,346E+02	-8,561E-04	1,708E-07	1,952E+05
Cl ₆ Cr	298	4000	g		-3,310E+05	4,137E+02		1,573E+02	4,450E-04	-6,939E-08	-1,321E+06
ClNi	298	800	g		1,702E+05	2,453E+02		4,397E+01	1,215E-03	-1,672E-06	-3,548E+05
	800	2100	g					4,402E+01	-1,805E-03	9,294E-07	8,855E+04
Cl ₂ Ni	298	1304	s		-3,048E+05	9,810E+01		8,934E+01	-2,200E-02	1,805E-05	-1,130E+06
Cl ₃ Ni	298	700	g		-1,200E+05	3,411E+02		7,991E+01	5,119E-03	-1,914E-06	-5,920E+05
	700	1400	g					7,943E+01	2,155E-03	1,431E-06	-1,429E+05
Cl ₄ Ni ₂	298	3700	g		-3,381E+05	4,326E+02		1,324E+02	4,251E-04	-7,127E-08	-9,735E+05
ClZn	298	2500	g		2,878E+04	2,440E+02		3,718E+01	5,742E-04	4,513E-08	-1,640E+05
Cl ₂ Zn	298	598	s		-4,160E+05	1,115E+02		6,800E+01	2,096E-02	-5,902E-08	-2,580E+05
	598	2000	l				1,030E+04	1,000E+02			
Cl ₄ Zn ₂	298	5800	g		-6,526E+05	4,145E+02		1,327E+02	1,486E-04	-1,666E-08	-9,695E+05
ClTi	298	1000	g		1,508E+05	2,475E+02		4,100E+01	-1,095E-02	1,070E-05	-2,615E+05
	1000	2000	g					9,236E-01	4,150E-02	-8,562E-06	6,639E+06
Cl ₂ Ti	298	1308	s		-5,150E+05	8,735E+01		6,917E+01	1,717E-02	-3,327E-09	-3,965E+05
Cl ₃ Ti	298	2000	s		-7,200E+05	1,397E+02		9,515E+01	1,233E-02	6,150E-10	-1,487E+05
Cl ₄ Ti	298	2000	l		-8,017E+05	2,494E+02		1,494E+02			

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} °K	T _{max} °K	etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))				
							Constante	x·T	x·T ²	x·T ⁻²	x·T ⁻³
Cl ₆ Ti ₂	298	2000	g	-1,249E+06	4,812E+02		1,826E+02	2,090E-04		-1,155E+06	
MnAl ₂ O ₄	298	1800	s	-2,100E+06	1,038E+02		1,531E+02	2,594E-02		-3,222E+06	
AlB ₂	298	1300	s	-6,694E+04	3,473E+01		5,096E+01	2,866E-02		-1,410E+06	
AlB ₁₂	298	2473	s	-2,008E+05	1,188E+02		2,113E+02	1,151E-01		-8,535E+06	
B ₄ Si	298	1542	s	-6,694E+04	3,933E+01		4,342E+01	7,021E-02			
B ₆ Si	298	2113	s	-1,172E+05	4,895E+01		6,582E+01	6,945E-02			
B ₁₄ Si	298	2000	s	-1,674E+05	9,874E+01		1,276E+02	1,601E-01			
FeB	298	1931	s	-7,250E+04	3,108E+01		5,000E+01	1,000E-02		-1,060E+06	
Fe ₂ B	298	1680	s	-1,025E+05	5,164E+01		7,905E+01	1,414E-02		-1,464E+06	
MnB	298	1200	s	-7,531E+04	3,243E+01		4,247E+01	1,590E-02		-1,013E+06	
MnB ₂	298	1200	s	-9,414E+04	3,452E+01		4,025E+01	4,485E-02			
MgB ₂	298	1400	s	-9,196E+04	3,598E+01		5,211E+01	1,853E-02	1,818E-06	-8,870E+05	
MgB ₄	298	1000	s	-1,050E+05	5,192E+01		4,271E+01	1,039E-01	-3,088E-05	-5,527E+04	
	1000	2000	l				7,641E+01	5,277E-02	-1,013E-05	-3,312E+06	
CrB	298	1200	s	-7,531E+04	2,406E+01		4,247E+01	1,590E-02		-1,013E+06	
CrB ₂	298	1200	s	-9,414E+04	2,615E+01		4,022E+01	4,485E-02			
BNi	298	1310	s	-4,644E+04	2,837E+01		4,293E+01	1,464E-02		-1,125E+06	
BNi ₂	298	1398	s	-6,372E+04	6,619E+01		6,687E+01	2,219E-02		-1,206E+06	
BNi ₃	298	1439	s	-8,896E+04	8,766E+01		9,532E+01	2,638E-02		-1,557E+06	
B ₃ Ni ₄	298	1400	s	-3,117E+05	1,146E+02		1,560E+02	4,912E-02		-3,778E+06	
B ₂ Zr	298	600	s	-3,226E+05	3,594E+01		4,895E+01	5,433E-02	-3,422E-05	-1,233E+06	
	600	1100	s				6,677E+01	8,551E-03	-1,077E-06	-2,052E+06	
	1100	3323	s				6,194E+01	1,021E-02	-6,531E-11	-5,607E+01	

ANNEXE 1 - DONNÉES DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

	T _{min} °K	T _{max} °K	etat	ΔH° ₂₉₈ J/mol	S° ₂₉₈ J/(mol.K)	H _t J	Cp (T) (J/(mol.K))			
							Constante	x.T	x.T ²	x.T ³
BTi	298	600	s	-1,602E+05	3,473E+01		3,318E+01	6,087E-02	-4,670E-05	-1,556E+06
	600	1000	s				7,254E+01	-3,052E-02	1,371E-05	-3,814E+06
	1000	1800	s				5,711E+01	-4,470E-03	1,463E-06	-2,188E+06
B ₂ Ti	298	600	s	-2,795E+05	2,849E+01		2,603E+01	1,137E-01	-7,165E-05	-8,249E+05
	600	1000	s				8,294E+01	-2,031E-02	1,828E-05	-4,020E+06
	1000	2400	s				4,823E+01	3,406E-02	-5,458E-06	5,647E+04
BV	298	1200	s	-1,385E+05	2,929E+01		3,789E+01	2,261E-02	-4,033E-06	-7,335E+05
	1200	2500	s				4,459E+01	6,799E-03	4,280E-06	-1,117E+05
B ₂ V	298	1200	s	-2,038E+05	3,013E+01		5,005E+01	4,450E-02	-1,235E-05	-1,355E+06
	1200	2500	s				6,346E+01	1,287E-02	4,280E-06	-1,120E+05
B ₃ V ₂	298	1200	s	-3,452E+05	5,941E+01		8,794E+01	6,712E-02	-1,638E-05	-2,089E+06
	1200	2500	s				1,080E+02	1,967E-02	8,560E-06	-2,240E+05
B ₂ V ₃	298	1200	s	-3,038E+05	8,694E+01		1,015E+02	4,597E-02	-3,787E-06	-1,579E+06
	1200	2500	s				1,149E+02	1,434E-02	1,284E-05	-3,360E+05
B ₄ V ₃	298	1200	s	-4,866E+05	8,866E+01		1,258E+02	8,973E-02	-2,041E-05	-2,822E+06
	1200	2500	s				1,526E+02	2,647E-02	1,284E-05	-3,360E+05
B ₆ V ₅	298	1200	s	-7,636E+05	1,472E+02		2,016E+02	1,350E-01	-2,848E-05	-4,289E+06
	1200	2500	s				2,418E+02	4,007E-02	2,140E-05	-5,600E+05
GaO	298	800	g	1,468E+05	2,307E+02		3,049E+01	9,748E-03	1,508E-06	-1,155E+05
	800	1500	g				2,524E+01	2,421E-02	-7,643E-06	-4,146E+05
Ga ₂ O	298	900	g	-9,946E+04	2,840E+02		5,024E+01	1,353E-02	-6,529E-06	-4,668E+05
	900	1500	g				5,811E+01	3,399E-05	-3,466E-09	-1,287E+06
Ga ₂ O ₃	298	2080	s	-1,091E+06	8,494E+01		1,144E+02	1,496E-02	-3,472E-10	-2,376E+06

ANNEXE 2 - RÉSULTAT DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE

Reaction chimique		ΔG° (J) T=680°C	ΔG° (J) T=720°C	ΔG° (J) T=850°C	ΔG (J) T=850°C Al 7150	ΔG (J) T=850°C Al 7475	ΔG (J) T=850°C mélange
4	Al _l + 3 O _{2 g} --> 2 Al ₂ O _{3 s}	-2,75E+06	-2,73E+06	-2,64E+06	-2,64E+06	-2,64E+06	-2,64E+06
1	Al _l + 1 Cl _{2 g} --> 1 AlCl _{2 s}	-2,74E+05	-2,75E+05	-2,77E+05	-2,77E+05	-2,77E+05	-2,77E+05
2	Al _l + 3 Cl _{2 g} --> 2 AlCl _{3 l}	-1,03E+06	-1,02E+06	-9,78E+05	-9,78E+05	-9,78E+05	-9,78E+05
1	Al _l + 2 B _s --> 1 AlB _{2 s}	-5,97E+04	-5,88E+04	-5,59E+04	-5,59E+04	-5,59E+04	-5,59E+04
1	Al _l + 12 B _s --> 1 AlB _{12 s}	-2,13E+05	-2,13E+05	-2,11E+05	-2,11E+05	-2,11E+05	-2,11E+05
1	Al ₂ O _{3 s} + 3 Cu _s --> 3 CuO _s + 2 Al _l	1,17E+06	1,16E+06	1,15E+06	1,279E+06	1,286E+06	1,287E+06
1	Al ₂ O _{3 s} + 6 Cu _s --> 3 Cu ₂ O _s + 2 Al _l	1,08E+06	1,08E+06	1,06E+06	1,31E+06	1,33E+06	1,33E+06
1	Al ₂ O _{3 s} + 3 Si _s --> 3 SiO _g + 2 Al _l	8,31E+05	8,08E+05	7,33E+05	9,21E+05	9,26E+05	9,27E+05
2	Al ₂ O _{3 s} + 3 Si _s --> 3 SiO _{2 s} + 4 Al _l	5,39E+05	5,33E+05	5,15E+05	7,03E+05	7,08E+05	7,09E+05
2	Al ₂ O _{3 s} + 6 Si _s --> 3 Si ₂ O _{2 g} + 4 Al _l	1,44E+06	1,41E+06	1,32E+06	1,69E+06	1,70E+06	1,71E+06
3	Al ₂ O _{3 s} + 3 Fe _s --> 3 FeO _s + 6 Al _l	4,16E+06	4,16E+06	4,15E+06	4,35E+06	4,36E+06	4,30E+06
2	Al ₂ O _{3 s} + 3 Fe _s --> 3 FeO _{2 g} + 4 Al _l	2,89E+06	2,86E+06	2,77E+06	2,97E+06	2,98E+06	2,92E+06
1	Al ₂ O _{3 s} + 2 Fe _s --> 1 Fe ₂ O _{3 s} + 2 Al _l	8,19E+05	8,16E+05	8,06E+05	9,40E+05	9,44E+05	9,07E+05
4	Al ₂ O _{3 s} + 9 Fe _s --> 3 Fe ₃ O _{4 s} + 8 Al _l	3,10E+06	3,08E+06	3,02E+06	3,63E+06	3,65E+06	3,48E+06
1	Al ₂ O _{3 s} + 3 Mn _s --> 3 MnO _s + 2 Al _l	4,32E+05	4,28E+05	4,13E+05	6,25E+05	6,40E+05	6,26E+05
2	Al ₂ O _{3 s} + 3 Mn _s --> 3 MnO _{2 l} + 4 Al _l	2,75E+06	2,72E+06	2,63E+06	2,84E+06	2,85E+06	2,84E+06
1	Al ₂ O _{3 s} + 2 Mn _s --> 1 Mn ₂ O _{3 s} + 2 Al _l	6,66E+05	6,63E+05	6,53E+05	7,95E+05	8,04E+05	7,95E+05
7	Al ₂ O _{3 s} + 6 Mn _s --> 3 Mn ₂ O _{7 l} + 14 Al _l	8,69E+06	8,65E+06				
4	Al ₂ O _{3 s} + 9 Mn _s --> 3 Mn ₃ O _{4 s} + 8 Al _l	2,36E+06	2,35E+06	2,31E+06	2,94E+06	2,99E+06	2,95E+06
1	Al ₂ O _{3 s} + 3 Mg _l --> 3 MgO _s + 2 Al _l	-1,20E+05	-1,19E+05	-1,17E+05	-2,04E+04	-1,91E+04	-1,41E+04

ANNEXE 2 - RÉSULTAT DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

Reaction chimique		ΔG° (J) T=680°C	ΔG° (J) T=720°C	ΔG° (J) T=850°C	ΔG (J) T=850°C Al 7150	ΔG (J) T=850°C Al 7475	ΔG (J) T=850°C mélange
1	$Al_2O_3_s + 3 Cr_s \rightarrow 3 CrO_g + 2 Al_l$	1,62E+06	1,60E+06	1,52E+06	1,75E+06	1,70E+06	1,71E+06
2	$Al_2O_3_s + 3 Cr_s \rightarrow 3 CrO_2_g + 4 Al_l$	2,34E+06	2,31E+06	2,21E+06	2,45E+06	2,40E+06	2,40E+06
1	$Al_2O_3_s + 1 Cr_s \rightarrow 1 CrO_3_g + 2 Al_l$	7,97E+05	7,86E+05	7,50E+05	8,29E+05	8,12E+05	8,14E+05
1	$Al_2O_3_s + 1 Cr_s \rightarrow 1 CrO_3_g + 2 Al_l$	1,12E+06	1,11E+06	1,07E+06	1,15E+06	1,13E+06	1,13E+06
1	$Al_2O_3_s + 6 Cr_s \rightarrow 3 Cr_2O_g + 2 Al_l$	1,81E+06	1,78E+06	1,69E+06	2,16E+06	2,06E+06	2,07E+06
2	$Al_2O_3_s + 6 Cr_s \rightarrow 3 Cr_2O_2_g + 4 Al_l$	2,34E+06	2,31E+06	2,21E+06	2,68E+06	2,58E+06	2,59E+06
1	$Al_2O_3_s + 2 Cr_s \rightarrow 1 Cr_2O_3_s + 2 Al_l$	4,89E+05	4,86E+05	4,75E+05	6,33E+05	5,99E+05	6,03E+05
1	$Al_2O_3_s + 3 Ni_s \rightarrow 3 NiO_s + 2 Al_l$	9,16E+05	9,13E+05	9,03E+05			1,12E+06
1	$Al_2O_3_s + 3 Zn_l \rightarrow 3 ZnO_s + 2 Al_l$	6,19E+05	6,18E+05	6,17E+05	7,15E+05	7,19E+05	7,22E+05
1	$Al_2O_3_s + 3 Zr_s \rightarrow 3 ZrO_g + 2 Al_l$	1,38E+06	1,36E+06	1,28E+06	1,50E+06		1,57E+06
1	$Al_2O_3_s + 3 Zr_s \rightarrow 3 ZrO^+_g + 2 Al_l$	3,28E+06	3,26E+06	3,18E+06	3,39E+06		3,47E+06
2	$Al_2O_3_s + 3 Zr_s \rightarrow 3 ZrO_2_s + 4 Al_l$	-1,23E+03	-5,59E+03	-1,98E+04	1,95E+05		2,66E+05
1	$Al_2O_3_s + 3 Ti_s \rightarrow 3 TiO_s + 2 Al_l$	3,43E+04	3,21E+04	2,48E+04	2,47E+05	2,47E+05	1,47E+05
1	$Al_2O_3_s + 3 Ti_s \rightarrow 3 TiO^+_g + 2 Al_l$	3,17E+06	3,15E+06	3,07E+06	3,30E+06	3,30E+06	3,20E+06
2	$Al_2O_3_s + 3 Ti_s \rightarrow 3 TiO_2_s + 4 Al_l$	4,45E+05	4,40E+05	4,23E+05	6,46E+05	6,46E+05	5,45E+05
1	$Al_2O_3_s + 2 Ti_s \rightarrow 1 Ti_2O_3_s + 2 Al_l$	1,24E+05	1,21E+05	1,11E+05	2,60E+05	2,60E+05	1,93E+05
5	$Al_2O_3_s + 9 Ti_s \rightarrow 3 Ti_3O_5_s + 10 Al_l$	7,95E+05	7,79E+05	7,27E+05	1,39E+06	1,39E+06	1,09E+06
7	$Al_2O_3_s + 12 Ti_s \rightarrow 3 Ti_4O_7_s + 14 Al_l$	1,22E+06	1,20E+06	1,13E+06	2,02E+06	2,02E+06	1,62E+06
1	$Al_2O_3_s + 3 Li_l \rightarrow 3 LiO^+_g + 2 Al_l$	1,01E+06	9,86E+05	9,24E+05			
1	$Al_2O_3_s + 3 Li_l \rightarrow 3 LiO_g + 2 Al_l$	1,39E+06	1,37E+06	1,30E+06			
1	$Al_2O_3_s + 6 Li_l \rightarrow 3 Li_2O_s + 2 Al_l$	-3,78E+04	-3,45E+04	-2,40E+04			
1	$Al_2O_3_s + 6 Li_l \rightarrow 3 Li_2O^+_g + 2 Al_l$	2,50E+06	2,48E+06	2,42E+06			

ANNEXE 2 - RÉSULTAT DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

Reaction chimique		ΔG° (J) T=680°C	ΔG° (J) T=720°C	ΔG° (J) T=850°C	ΔG (J) T=850°C Al 7150	ΔG (J) T=850°C Al 7475	ΔG (J) T=850°C mélange
2 Al ₂ O _{3 s} + 6 Li _l --> 3 Li ₂ O _{2 g} + 4 Al _l		1,97E+06	1,95E+06	1,88E+06			
4 Al ₂ O _{3 s} + 3 Mn _s --> 3 MnAl ₂ O _{4 s} + 2 Al _l		3,34E+05	3,31E+05	3,21E+05	5,32E+05	5,47E+05	5,34E+05
4 Al ₂ O _{3 s} + 6 Li _l --> 6 LiAlO _{2 s} + 2 Al _l		-4,03E+05	-4,02E+05	-3,98E+05			
1 Al ₂ O _{3 s} + 3 Ga _l --> 3 GaO _g + 2 Al _l		1,61E+06	1,59E+06	1,53E+06			
1 Al ₂ O _{3 s} + 6 Ga _l --> 3 Ga ₂ O _g + 2 Al _l		9,03E+05	8,86E+05	8,30E+05			
1 Al ₂ O _{3 s} + 2 Ga _l --> 1 Ga ₂ O _{3 s} + 2 Al _l		5,96E+05	5,96E+05	5,96E+05			
1 AlCl _{3 l} + 3 Cu _s --> 3 ClCu _s + 1 Al _l		2,32E+05	2,29E+05	2,17E+05	3,43E+05	3,51E+05	3,52E+05
2 AlCl _{3 l} + 3 Cu _s --> 3 Cl ₂ Cu _s + 2 Al _l		7,71E+05	7,72E+05	7,75E+05	9,01E+05	9,09E+05	9,10E+05
2 AlCl _{3 l} + 6 Cu _s --> 3 Cl ₂ Cu _{2 g} + 2 Al _l		7,72E+05	7,55E+05	7,01E+05	9,53E+05	9,68E+05	9,70E+05
4 AlCl _{3 l} + 6 Cu _s --> 3 Cl ₄ Cu _{2 g} + 4 Al _l		1,68E+06	1,67E+06	1,63E+06	1,88E+06	1,90E+06	1,90E+06
1 AlCl _{3 l} + 3 Cu _s --> 1 Cl ₃ Cu _{3 g} + 1 Al _l		2,61E+05	2,55E+05	2,38E+05	3,63E+05	3,71E+05	3,72E+05
4 AlCl _{3 l} + 12 Cu _s --> 3 Cl ₄ Cu _{4 g} + 4 Al _l		1,06E+06	1,04E+06	9,89E+05	1,49E+06	1,52E+06	1,53E+06
5 AlCl _{3 l} + 15 Cu _s --> 3 Cl ₅ Cu _{5 g} + 5 Al _l		1,42E+06	1,40E+06	1,35E+06	1,98E+06	2,02E+06	2,02E+06
1 AlCl _{3 l} + 3 Si _s --> 3 ClSi _g + 1 Al _l		6,39E+05	6,21E+05	5,63E+05	7,50E+05	7,56E+05	7,57E+05
2 AlCl _{3 l} + 2 Si _s --> 3 Cl ₂ Si _g + 2 Al _l		4,03E+05	3,85E+05	3,27E+05	4,52E+05	4,56E+05	4,57E+05
1 AlCl _{3 l} + 1 Si _s --> 1 Cl ₃ Si _g + 1 Al _l		2,13E+05	2,08E+05	1,94E+05	2,57E+05	2,58E+05	2,59E+05
4 AlCl _{3 l} + 3 Si _s --> 3 Cl ₄ Si _l + 4 Al _l		4,46E+05	4,37E+05	4,11E+05	5,99E+05	6,04E+05	6,05E+05
1 AlCl _{3 l} + 3 Fe _s --> 3 ClFe _g + 1 Al _l		7,68E+05	7,50E+05	6,92E+05	8,93E+05	8,99E+05	8,43E+05
2 AlCl _{3 l} + 3 Fe _s --> 3 Cl ₂ Fe _s + 2 Al _l		3,57E+05	3,54E+05	3,44E+05	5,45E+05	5,52E+05	4,95E+05
1 AlCl _{3 l} + 1 Fe _s --> 1 Cl ₃ Fe _s + 1 Al _l		2,82E+05	2,80E+05	2,75E+05	3,42E+05	3,44E+05	3,26E+05
4 AlCl _{3 l} + 6 Fe _s --> 3 Cl ₄ Fe _{2 g} + 4 Al _l		8,76E+05	8,61E+05	8,16E+05	1,22E+06	1,23E+06	1,12E+06
2 AlCl _{3 l} + 2 Fe _s --> 1 Cl ₆ Fe _{2 g} + 2 Al _l		5,44E+05	5,39E+05	5,26E+05	6,60E+05	6,64E+05	6,26E+05

ANNEXE 2 - RÉSULTAT DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

Reaction chimique		ΔG° (J) T=680°C	ΔG° (J) T=720°C	ΔG° (J) T=850°C	ΔG (J) T=850°C Al 7150	ΔG (J) T=850°C Al 7475	ΔG (J) T=850°C mélange
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Mn s} \rightarrow 3 \text{ ClMn g} + 1 \text{ Al l}$	2,51E+05	2,33E+05	1,78E+05	3,90E+05	4,05E+05	3,91E+05
2	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Mn s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Mn s} + 2 \text{ Al l}$	-4,76E+04	-4,99E+04	-5,65E+04	1,55E+05	1,70E+05	1,57E+05
1	$AlCl_3 \text{ l} + 1 \text{ Mn s} \rightarrow 1 \text{ Cl}_3\text{Mn g} + 1 \text{ Al l}$	2,33E+05	2,27E+05	2,11E+05	2,82E+05	2,87E+05	2,82E+05
4	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Mn s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Mn g} + 4 \text{ Al l}$	1,47E+06	1,45E+06	1,42E+06	1,63E+06	1,64E+06	1,63E+06
4	$AlCl_3 \text{ l} + 6 \text{ Mn s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Mn}_2 \text{ g} + 4 \text{ Al l}$	1,87E+05	1,72E+05	1,27E+05	5,51E+05	5,80E+05	5,53E+05
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ ClMg g} + 1 \text{ Al l}$	1,08E+05	9,33E+04	4,80E+04	1,45E+05	1,46E+05	1,51E+05
2	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Mg s} + 2 \text{ Al l}$	-4,48E+05	-4,42E+05	-4,36E+05	-3,40E+05	-3,38E+05	-3,33E+05
4	$AlCl_3 \text{ l} + 6 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Mg}_2 \text{ g} + 4 \text{ Al l}$	-5,44E+05	-5,55E+05	-5,88E+05	-3,95E+05	-3,92E+05	-3,82E+05
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Cr s} \rightarrow 3 \text{ ClCr g} + 1 \text{ Al l}$	6,39E+05	6,19E+05	5,56E+05	7,92E+05	7,41E+05	7,47E+05
2	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Cr s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Cr s} + 2 \text{ Al l}$	1,94E+05	1,95E+05	1,95E+05	4,31E+05	3,80E+05	3,87E+05
1	$AlCl_3 \text{ l} + 1 \text{ Cr s} \rightarrow 1 \text{ Cl}_3\text{Cr s} + 1 \text{ Al l}$	1,59E+05	1,62E+05	1,68E+05	2,47E+05	2,30E+05	2,32E+05
4	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Cr s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Cr g} + 4 \text{ Al l}$	1,03E+06	1,02E+06	9,82E+05	1,22E+06	1,17E+06	1,17E+06
5	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Cr s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_5\text{Cr g} + 5 \text{ Al l}$	1,74E+06	1,73E+06	1,70E+06	1,94E+06	1,89E+06	1,89E+06
2	$AlCl_3 \text{ l} + 1 \text{ Cr s} \rightarrow 1 \text{ Cl}_6\text{Cr g} + 2 \text{ Al l}$	9,55E+05	9,54E+05	9,49E+05	1,03E+06	1,01E+06	1,01E+06
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Ni s} \rightarrow 3 \text{ ClNi g} + 1 \text{ Al l}$	7,34E+05	7,17E+05	6,60E+05			8,74E+05
2	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Ni s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Ni s} + 2 \text{ Al l}$	5,40E+05	5,45E+05	5,61E+05			7,75E+05
3	$AlCl_3 \text{ l} + 1 \text{ Ni s} \rightarrow 1 \text{ Cl}_3\text{Ni g} + 3 \text{ Al l}$	2,13E+06	2,15E+06	2,20E+06			2,27E+06
4	$AlCl_3 \text{ l} + 6 \text{ Ni s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Ni}_2 \text{ g} + 4 \text{ Al l}$	1,26E+06	1,24E+06	1,19E+06			1,62E+06
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Zn l} \rightarrow 3 \text{ ClZn g} + 1 \text{ Al l}$	3,61E+05	3,46E+05	3,01E+05	3,99E+05	4,02E+05	4,06E+05
2	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Zn l} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Zn s} + 2 \text{ Al l}$	1,85E+05	1,87E+05	1,96E+05	2,94E+05	2,97E+05	3,00E+05
4	$AlCl_3 \text{ l} + 6 \text{ Zn l} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Zn}_2 \text{ g} + 4 \text{ Al l}$	4,41E+05	4,34E+05	4,11E+05	6,07E+05	6,13E+05	6,20E+05
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Zr s} \rightarrow 3 \text{ ClZr g} + 1 \text{ Al l}$	1,03E+06	1,01E+06	9,59E+05	1,17E+06		1,24E+06

ANNEXE 2 - RÉSULTAT DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

Reaction chimique		ΔG° (J) T=680°C	ΔG° (J) T=720°C	ΔG° (J) T=850°C	ΔG (J) T=850°C Al 7150	ΔG (J) T=850°C Al 7475	ΔG (J) T=850°C mélange
2	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Zr s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Zr s} + 2 \text{ Al l}$	-5,55E+04	-5,13E+04	-4,81E+04	1,67E+05		2,37E+05
1	$AlCl_3 \text{ l} + 1 \text{ Zr s} \rightarrow 1 \text{ Cl}_3\text{Zr s} + 1 \text{ Al l}$	-2,67E+04	-2,56E+04	-2,19E+04	4,96E+04		7,32E+04
4	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Zr s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Zr s} + 4 \text{ Al l}$	-2,20E+05	-2,31E+05	-2,62E+05	-4,77E+04		2,31E+04
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Ti s} \rightarrow 3 \text{ ClTi g} + 1 \text{ Al l}$	6,77E+05	6,59E+05	6,04E+05	8,26E+05	8,26E+05	7,26E+05
2	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Ti s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Ti s} + 2 \text{ Al l}$	-5,72E+04	-5,10E+04	-3,06E+04	1,92E+05	1,92E+05	9,13E+04
1	$AlCl_3 \text{ l} + 1 \text{ Ti s} \rightarrow 1 \text{ Cl}_3\text{Ti s} + 1 \text{ Al l}$	4,25E+02	2,56E+03	9,70E+03	8,38E+04	8,39E+04	5,05E+04
4	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Ti s} \rightarrow 3 \text{ Cl}_4\text{Ti l} + 4 \text{ Al l}$	2,33E+05	2,29E+05	2,18E+05	4,40E+05	4,41E+05	3,40E+05
2	$AlCl_3 \text{ l} + 2 \text{ Ti s} \rightarrow 1 \text{ Cl}_6\text{Ti}_2 \text{ g} + 2 \text{ Al l}$	1,10E+04	8,36E+03	6,79E+02	1,49E+05	1,49E+05	8,19E+04
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Li l} \rightarrow 3 \text{ ClLi l} + 1 \text{ Al l}$	-4,82E+05	-4,81E+05	-4,79E+05			
2	$AlCl_3 \text{ l} + 6 \text{ Li l} \rightarrow 3 \text{ Cl}_2\text{Li}_2 \text{ g} + 2 \text{ Al l}$	-7,49E+05	-7,58E+05	-7,87E+05			
1	$AlCl_3 \text{ l} + 3 \text{ Li l} \rightarrow 1 \text{ Cl}_3\text{Li}_3 \text{ g} + 1 \text{ Al l}$	-3,94E+05	-3,96E+05	-4,04E+05			
1	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Si s} \rightarrow 3 \text{ B}_4\text{Si s} + 1 \text{ Al l}$	4,07E+04	4,29E+04	5,04E+04	2,38E+05	2,44E+05	2,45E+05
1	$AlB_{12} \text{ s} + 2 \text{ Si s} \rightarrow 2 \text{ B}_6\text{Si s} + 1 \text{ Al l}$	1,29E+04	1,60E+04	2,66E+04	1,52E+05	1,55E+05	1,56E+05
7	$AlB_{12} \text{ s} + 6 \text{ Si s} \rightarrow 6 \text{ B}_{14}\text{Si s} + 7 \text{ Al l}$	6,63E+05	6,80E+05	7,43E+05	1,12E+06	1,13E+06	1,13E+06
3	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Fe s} \rightarrow 3 \text{ FeB s} + 3 \text{ Al l}$	8,62E+05	8,99E+05	1,03E+06	1,23E+06	1,24E+06	1,18E+06
2	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Fe s} \rightarrow 3 \text{ Fe}_2\text{B s} + 2 \text{ Al l}$	3,01E+05	3,18E+05	3,78E+05	5,79E+05	5,86E+05	5,29E+05
1	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Mn s} \rightarrow 3 \text{ MnB s} + 1 \text{ Al l}$	1,27E+05	1,38E+05	1,77E+05	3,89E+05	4,03E+05	3,90E+05
2	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Mn s} \rightarrow 3 \text{ MnB}_2 \text{ s} + 2 \text{ Al l}$	4,15E+05	4,36E+05	5,11E+05	7,22E+05	7,37E+05	7,24E+05
1	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ MgB}_2 \text{ s} + 1 \text{ Al l}$	4,89E+04	5,84E+04	9,10E+04	1,88E+05	1,89E+05	1,94E+05
1	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Mg l} \rightarrow 3 \text{ MgB}_4 \text{ l} + 1 \text{ Al l}$	-7,34E+04	-7,03E+04	-5,97E+04	3,70E+04	3,83E+04	4,33E+04
1	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Cr s} \rightarrow 3 \text{ CrB s} + 1 \text{ Al l}$	1,21E+05	1,31E+05	1,67E+05	4,03E+05	3,52E+05	3,58E+05
2	$AlB_{12} \text{ s} + 3 \text{ Cr s} \rightarrow 3 \text{ CrB}_2 \text{ s} + 2 \text{ Al l}$	4,09E+05	4,29E+05	5,01E+05	7,37E+05	6,85E+05	6,92E+05

ANNEXE 2 - RÉSULTAT DE L'ÉTUDE MÉTALLURGIQUE (SUITE)

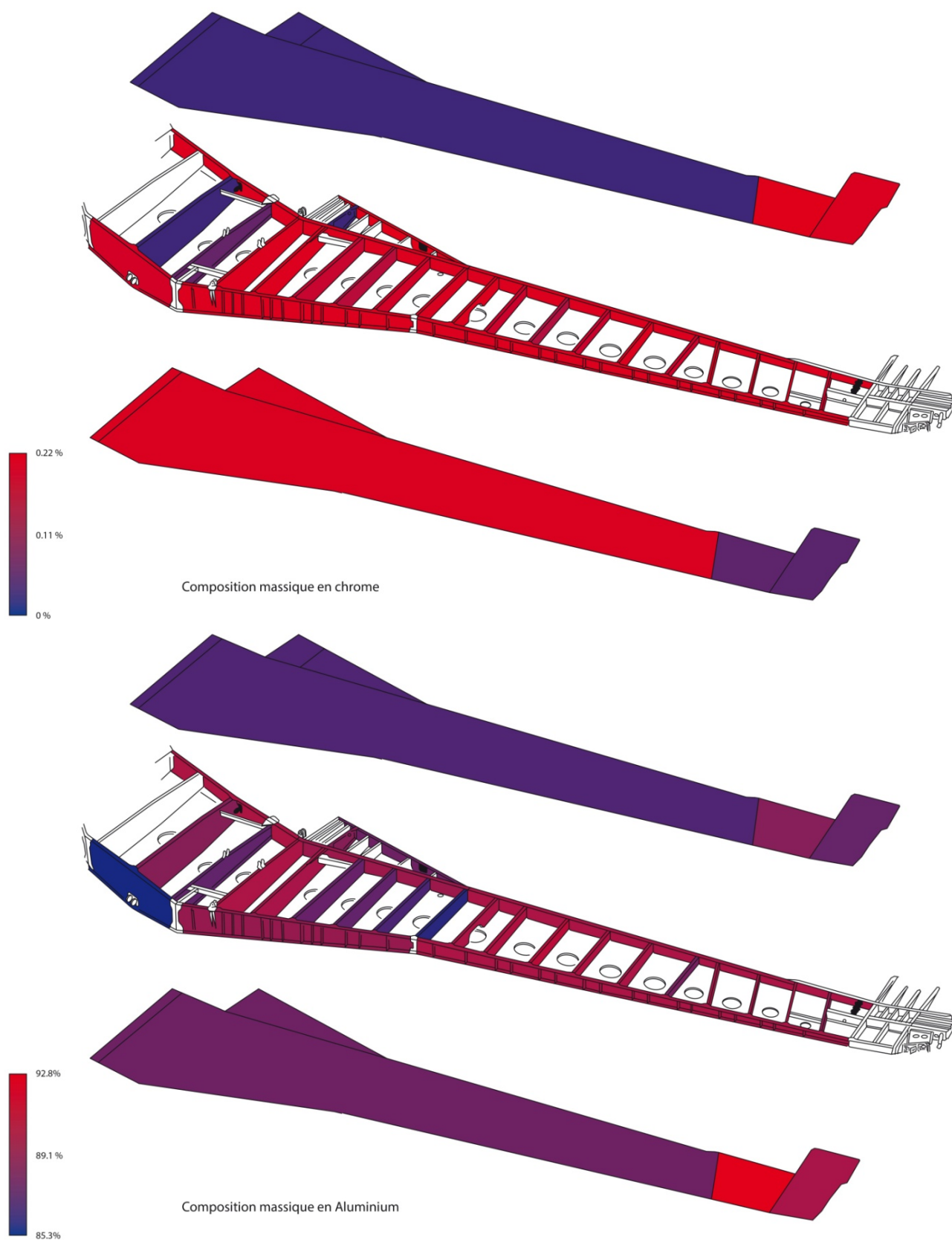
Reaction chimique		ΔG° (J) T=680°C	ΔG° (J) T=720°C	ΔG° (J) T=850°C	ΔG (J) T=850°C Al 7150	ΔG (J) T=850°C Al 7475	ΔG (J) T=850°C mélange
1	$AlB_{12} + 3 Ni \rightarrow 3 BNi + 1 Al$	2,19E+05	2,30E+05	2,69E+05			4,83E+05
1	$AlB_{12} + 3 Ni \rightarrow 3 BNi_2 + 1 Al$	2,23E+04	2,49E+04	3,47E+04			2,49E+05
1	$AlB_{12} + 3 Ni \rightarrow 3 BNi_3 + 1 Al$	-1,53E+05	-1,58E+05	-1,71E+05			4,36E+04
1	$AlB_{12} + 3 Ni \rightarrow 3 B_3Ni_4 + 1 Al$	-9,79E+05	-9,95E+05	-1,05E+06			-8,37E+05
1	$AlB_{12} + 3 Zr \rightarrow 3 B_2Zr + 1 Al$	-6,28E+05	-6,19E+05	-5,89E+05	-3,74E+05		-3,03E+05
1	$AlB_{12} + 3 Ti \rightarrow 3 BTi + 1 Al$	-1,38E+05	-1,28E+05	-9,16E+04	1,31E+05	1,31E+05	3,03E+04
1	$AlB_{12} + 3 Ti \rightarrow 3 B_2Ti + 1 Al$	-5,00E+05	-4,91E+05	-4,61E+05	-2,39E+05	-2,39E+05	-3,39E+05
1	$AlB_{12} + 12 V \rightarrow 12 BV + 1 Al$	-1,36E+06	-1,36E+06	-1,35E+06			
1	$AlB_{12} + 6 V \rightarrow 6 B_2V + 1 Al$	-9,38E+05	-9,34E+05	-9,28E+05			
1	$AlB_{12} + 8 V \rightarrow 4 B_3V_2 + 1 Al$	-1,09E+06	-1,09E+06	-1,08E+06			
1	$AlB_{12} + 18 V \rightarrow 6 B_2V_3 + 1 Al$	-1,51E+06	-1,51E+06	-1,50E+06			
1	$AlB_{12} + 9 V \rightarrow 3 B_4V_3 + 1 Al$	-1,17E+06	-1,16E+06	-1,16E+06			
1	$AlB_{12} + 10 V \rightarrow 2 B_6V_5 + 1 Al$	-1,23E+06	-1,23E+06	-1,22E+06			

ANNEXE 3 - PRIX DES ÉLÉMENTS PUR

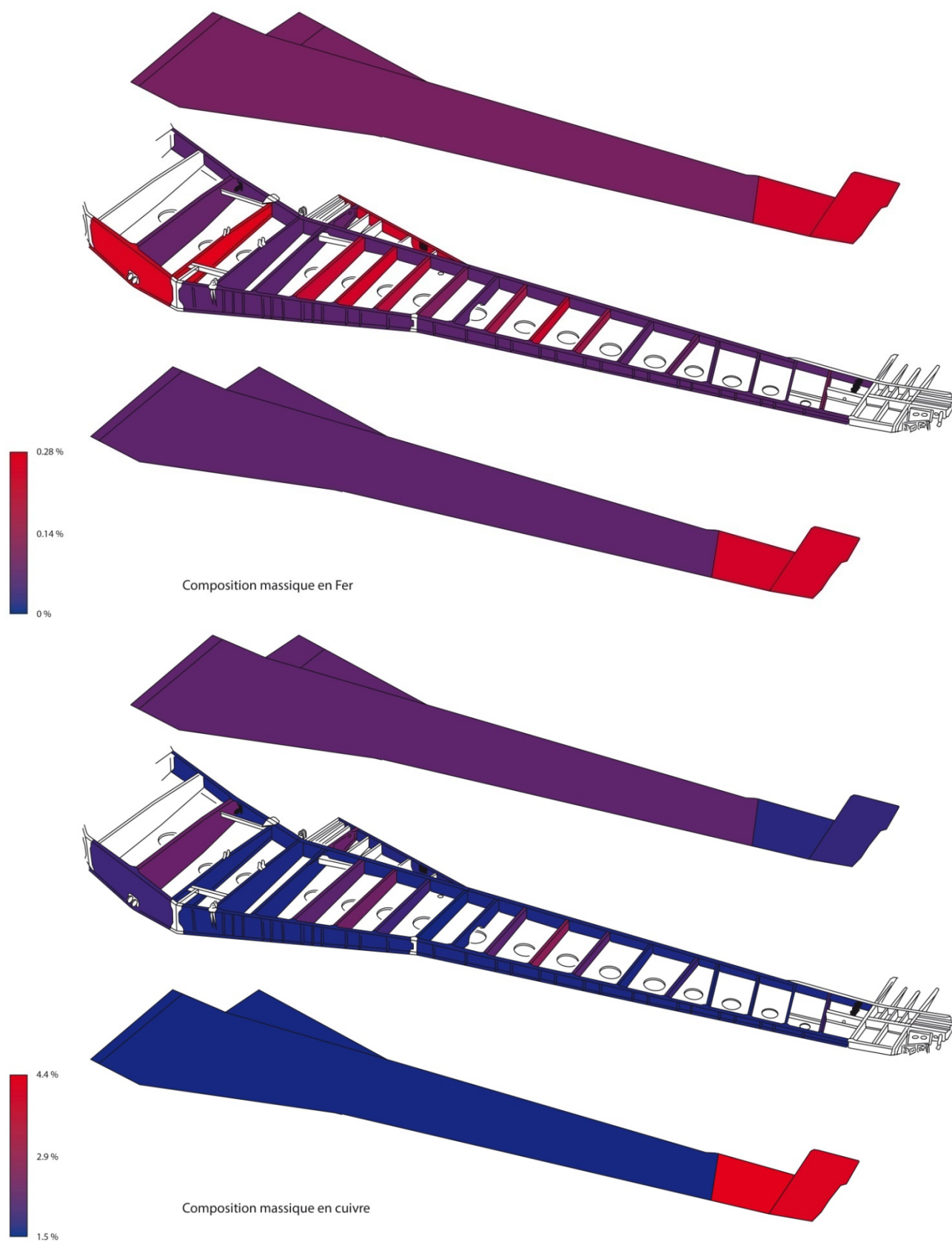
(Source : metalprices.com, le 26-08-2012)

<i>Eléments</i>	<i>Prix (USD/kg)</i>
Al	2,575
Cr	13,316
Cu	9,718
Fe	0,593
Ga	862,983
Li	62,637
Mg	2,908
Mn	3,078
Ni	23,973
Si	1,19
Ti	15,001
V	386,646
Zn	2,469
Zr	37,119

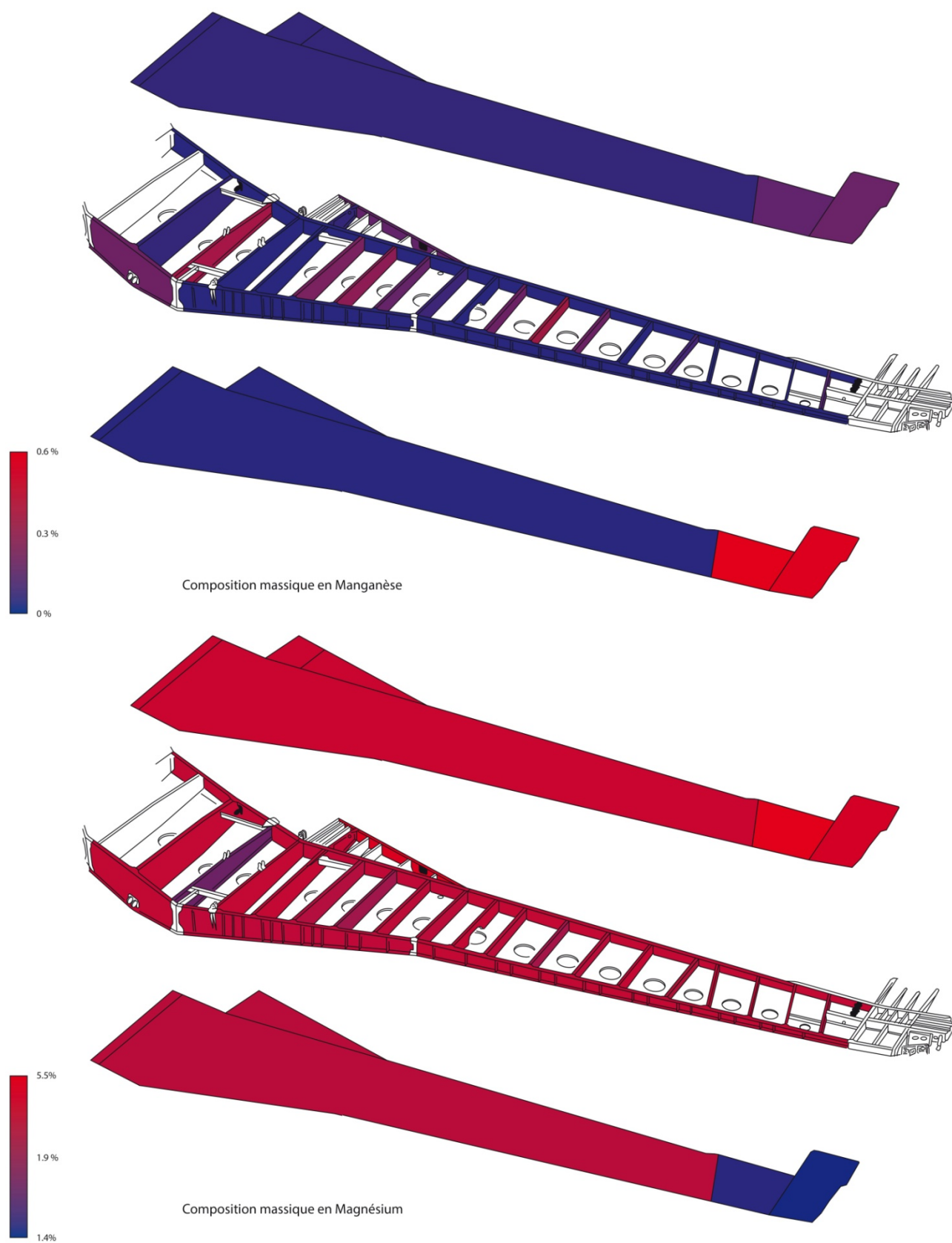
ANNEXE 4 – CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS ALLIÉ



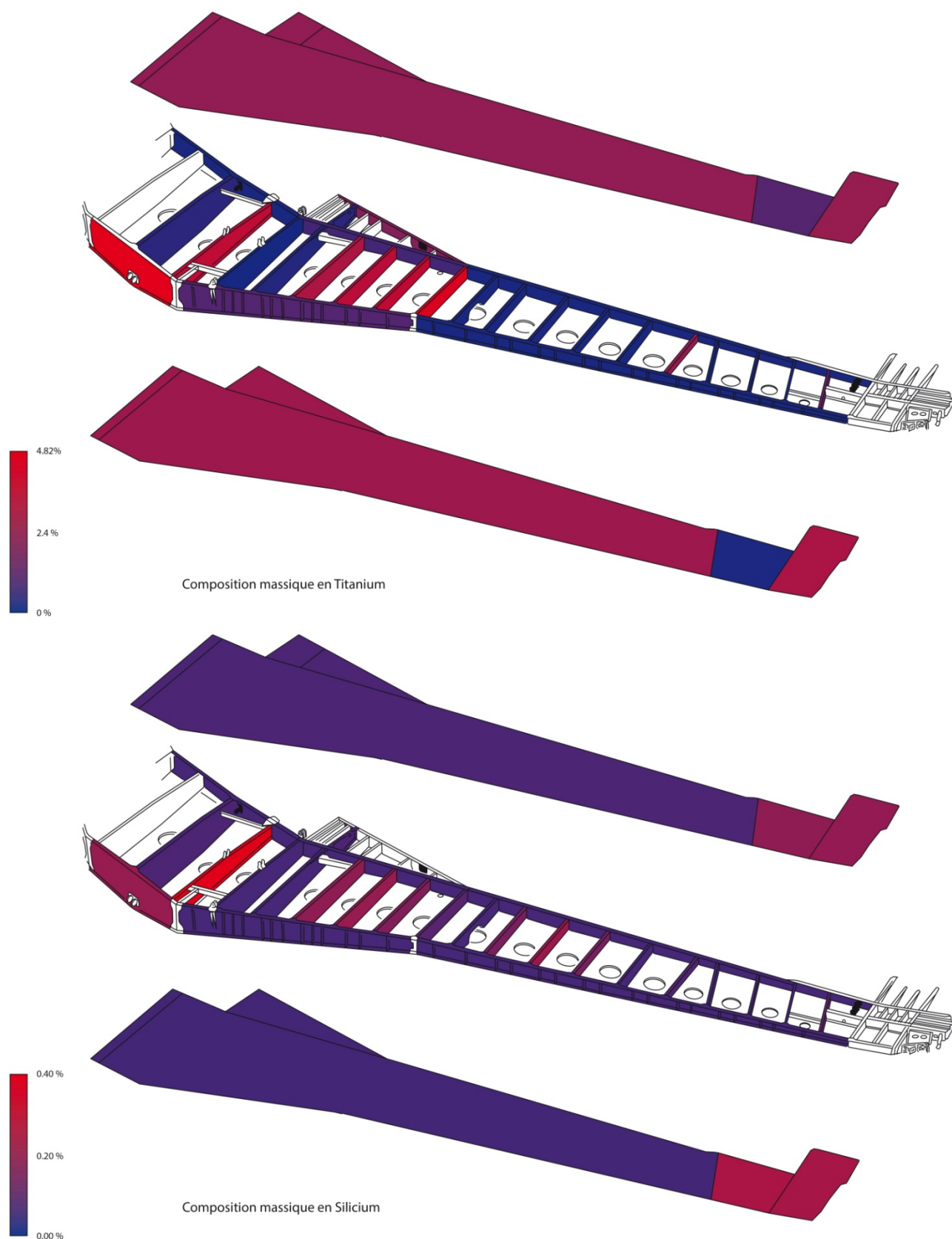
ANNEXE 4 – CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS ALLIÉ (SUITE)



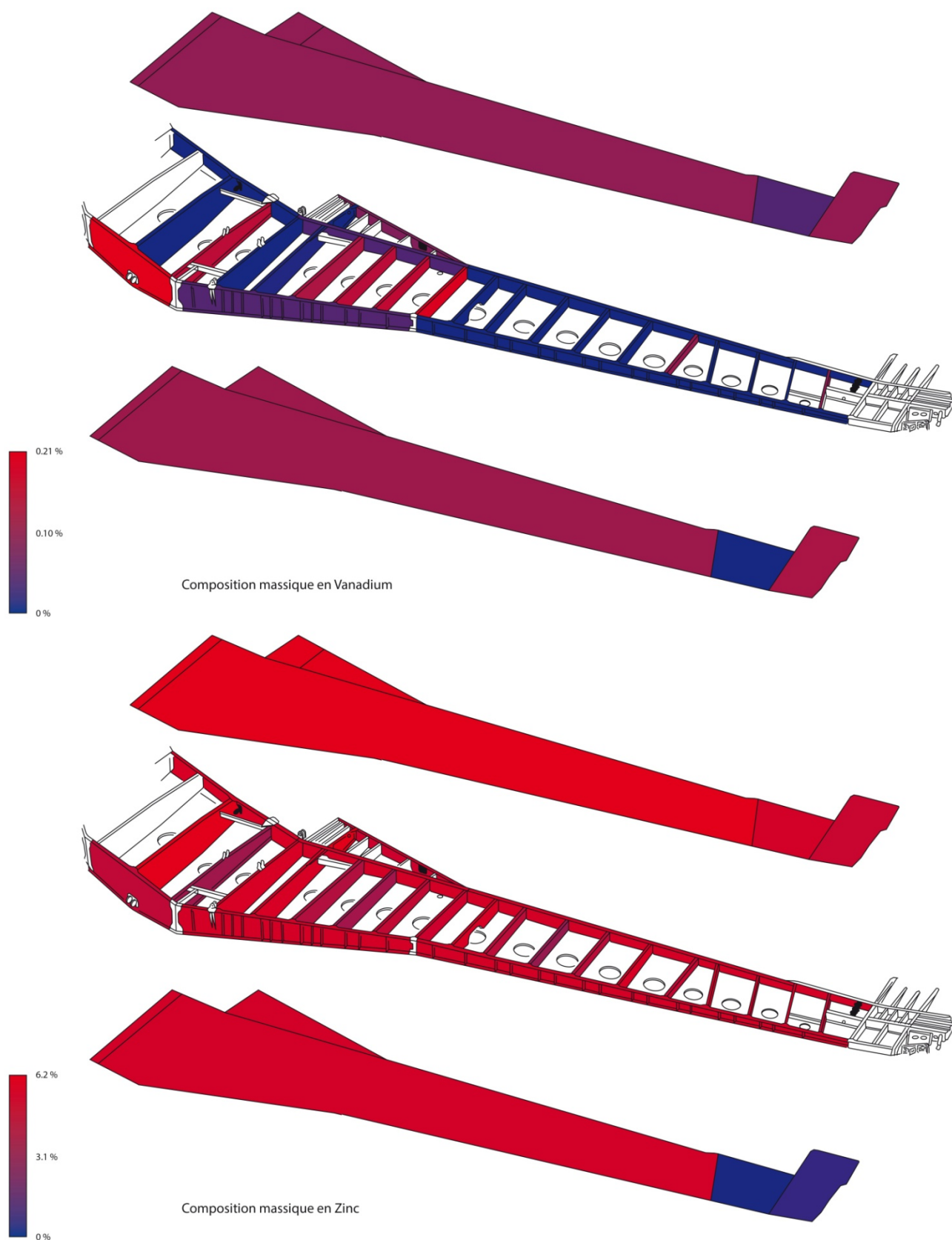
ANNEXE 4 – CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS ALLIÉ (SUITE)



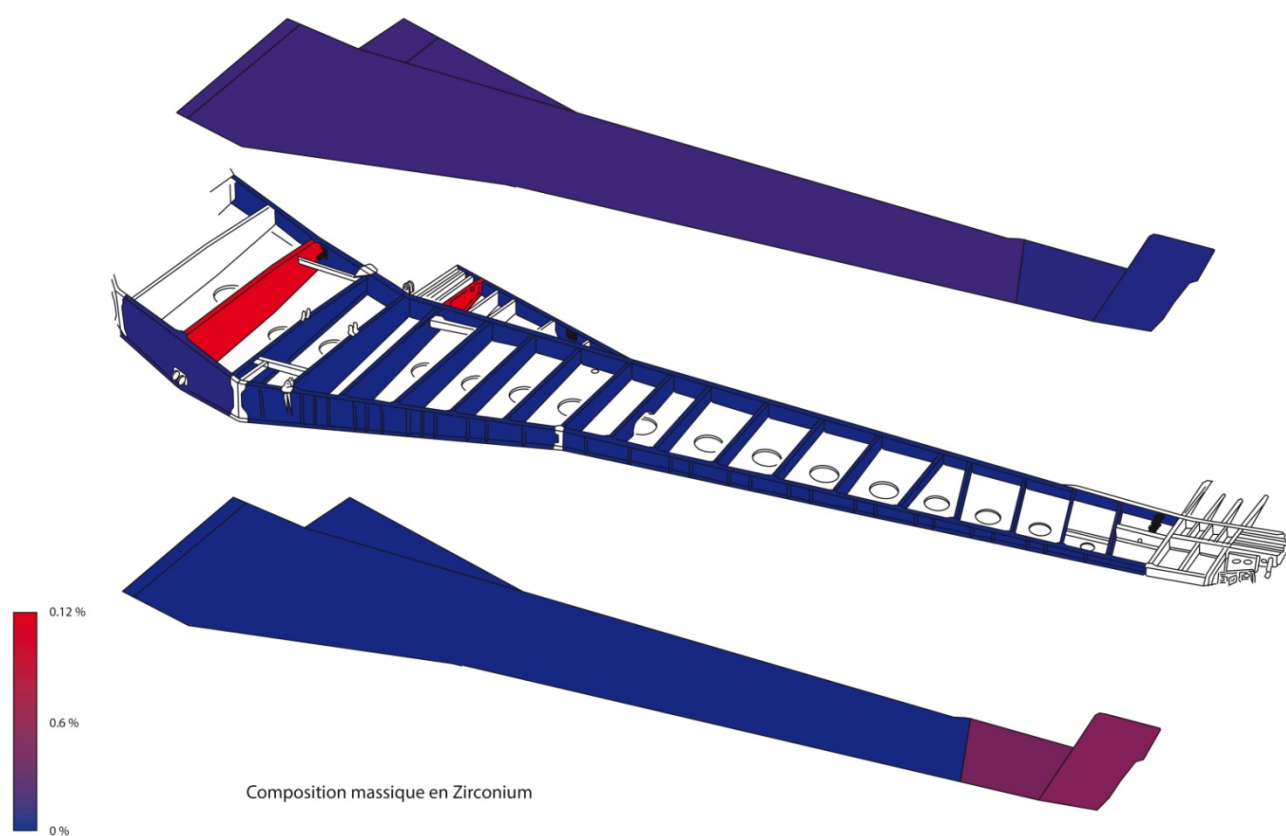
ANNEXE 4 – CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS ALLIÉ (SUITE)



ANNEXE 4 – CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS ALLIÉ (SUITE)



ANNEXE 4 – CARTOGRAPHIE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS ALLIÉ (SUITE)



ANNEXE 5 – CARTE DES ZONES DE NON-HOMOGENÉITÉ

